

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de Materiales



TESIS DOCTORAL

Optimización de propiedades de "composites" magnéticos para aplicaciones a alta y baja frecuencia mediante técnicas avanzadas de aleado mecánico de materiales amorfos

Optimization of magnetic composites properties for low and high frequency applications by advanced mechanical alloying techniques of amorphous materials

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Ana María Aragón Sánchez

Directores

**M^a Pilar Marín Palacios
Antonio Hernando Grande**

Madrid, 2018

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de Materiales

INSTITUTO DE MAGNETISMO APLICADO

Laboratorio Salvador Velayos



Tesis Doctoral

Optimización de propiedades de *Composites* magnéticos para aplicaciones a alta y baja frecuencia mediante técnicas avanzadas de aleado mecánico de materiales amorfos. /

Optimization of magnetic *Composites* properties for low and high frequency applications by advanced mechanical alloying techniques of amorphous materials

Memoria presentada por

Ana M^a Aragón Sánchez

para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas

Dirigida por

Dra. M^a Pilar Marín Palacios

Dr. Antonio Hernando Grande

Madrid, 2016

Agradecimientos.

Deseo expresar con estas con las siguientes líneas mi agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que han hecho posible la realización de esta tesis doctoral.

A mi directora de tesis, la Dra. M^a Pilar Marín por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo y facilitarme participar en una gran cantidad de proyectos.

Al Profesor Antonio Hernando, Director del Instituto de Magnetismo Aplicado y también director de esta tesis, por permitirme formar parte de su grupo de investigación y por todas sus enseñanzas y consejos que me han formado científica y tecnológicamente a lo largo de estos años.

A la memoria de la Dra. Patricia Crespo, que me llevó al Instituto y me introdujo en la investigación en física experimental, a través de sus conocimientos de magnetometría y molienda mecánica. Gracias por su cariño y motivación.

A Daniel Cortina por todas sus enseñanzas acerca de los microhilos y de los dispositivos de caracterización empleados a alta frecuencia. Parte de esos conocimientos adquiridos también han sido gracias a la Dra. Ainhoa Gorriti, especialmente por su ayuda en la validación de los datos teóricos obtenidos para las láminas de microhilos. Agradezco a todo el equipo de Micromag por permitirme participar en numerosos proyectos de investigación y por la ayuda prestada.

Al Dr. Stefano Deledda por acogerme en su grupo durante una estancia predoctoral en el Institute for Energy Technology (IFE) de Kjeller, Noruega. Su forma de ser, de entender el trabajo científico y sus consejos en el campo de la nanocrystalización y de la molienda, fueron esenciales en el desarrollo de parte de este trabajo. Agradezco también la ayuda y amistad recibida por la Dra. Matylda Guzik, la Dra. Isabel Llamas y el Dr. Georgios Kalantzopoulos, así como a Cristina, Keiko, Michael y demás personas del Physics Department que hicieron de mi estancia en Noruega una etapa inolvidable de mi vida.

Al Dr. Alberto Bollero porque gran parte de este trabajo se ha podido desarrollar gracias a la participación de nuestro grupo en el proyecto europeo Nanopyme. Gracias por su generosa visión de la ciencia y del trabajo en equipo que tantas veces me sirvió como motivación para la realización de este trabajo, al igual que por sus consejos y ayuda. También agradezco al Dr. Julio Camarero y a Francisco Javier Pedrosa, así como a las demás personas que forman parte de su grupo de investigación en el IMDEA Nanoscience Institute, por su ayuda y entusiasmo.

Agradezco de manera especial el interés y la ayuda recibida por parte del Dr. Adrián Quesada y del Dr. José Francisco Fernández del Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC, en el desarrollo de la patente del imán, así como por los conocimientos adquiridos en el campo de las interacciones magnéticas en imanes permanentes, parte fundamental de este trabajo. Dentro de este apartado me gustaría agradecer el trabajo de análisis de difracción realizado por el Dr. Mogens Christensen del Center for Materials Crystallography (CMC). Aarhus, Dinamarca. Así mismo, agradezco al Dr. César de Julián por las discusiones científicas con las que tanto he disfrutado y aprendido dentro del proyecto Nanopyme. También agradezco al Josef Stefan Institute (JSI), Liubliana, Eslovenia por habernos suministrado el polvo de ferrita de estroncio empleado en este trabajo. De manera general, gracias a todas las personas que formaron parte del proyecto Nanopyme, y con especial cariño a Cecilia y Matilde.

A la Dra. Pilar Herrasti y al Dr. Javier Recio del Departamento de....de la Universidad Autónoma de Madrid, por sus enseñanzas en el campo de los polímeros conductores y de la electroquímica.

Mi reconocimiento y gratitud a todas las personas que han formado parte del Instituto durante estos años. En especial agradecer al Dr. Miguel Ángel García García Tuñón las discusiones científicas y técnicas, pero sobretodo infinitas gracias por haber contribuido a la adquisición del fantástico “Foner” (magnetómetro de muestra vibrante), equipo que me ha permitido aprender y disfrutar del trabajo investigador. Gracias a Pepe por echarme siempre una mano para arreglarlo. Agradezco también, la paciencia al Dr. José Alonso para resolver mis dudas en el campo de la química y por ayudarme siempre con los hornos. A la Dra. Patricia de la Presa y a José Antonio por solucionarme los papeleos de la universidad. A la Dra. Marta Multigner, al próximo Dr. Jesús Ovejero, al Dr. Jorge Spottorno, a la Dr. Silvia Ferreira, al Dr. Víctor López, y a la memoria del Profesor Guillermo Rivero, por prestarme su ayuda siempre que la necesité, pero sobre todo por su calidad y rigor científico. A Conchi y a Alicia, nunca les estaré suficientemente agradecida por su ayuda y cariño. A los amigos que he podido conocer dentro de este centro: Laura, Kike, Víctor Velasco, Víctor López, Mónica y Miguel.

La mención más importante de esta tesis es sin duda para Álvaro, mi padre, mi madre, mi hermana y demás familia y amigos, gracias por vuestra ayuda, ilusión científica y apoyo, así como por los consejos recibidos que me han abierto el camino. Sin vosotros no habría podido desarrollar este trabajo.

Y por último, agradezco la financiación recibida a lo largo de estos años a través de proyectos de investigación concedidos a la UCM y a todas las instituciones públicas y privadas que apoyaron mi actividad científica dentro del Instituto de Magnetismo Aplicado.

Índice

Resumen/Summary.

1. Introducción. Objetivos y descripción del contenido de la Tesis	1
1.1. Introducción.....	2
1.2. Materiales magnéticos blandos amorfos	3
1.3. Longitudes características	8
1.4. Materiales magnéticos duros	12
1.5. Materiales empleados a alta frecuencia.....	22
1.6. Motivación y Objetivos	30
1.7. Contenido de esta Tesis	32
1.8. Referencias	34
2. Técnicas experimentales	45
2.1. . Introducción.....	47
2.2. . Técnicas de fabricación de materiales magnéticos.....	47
2.3. . Técnicas de caracterización.....	58
2.4. . Referencias	71
3. Molienda mecánica de materiales amorfos: influencia del tamaño de partícula en las propiedades magnéticas	73
3.1. Introducción.....	75
3.2. Descripción de las muestras empleadas	76
3.3. Cintas amorfas	80
3.4. Microhilos amorfos	102
3.5. Discusión de los resultados	109
3.6. Referencias	115
4. Composites de matriz polimérica reforzados con polvo de microhilo para absorción electromagnética.	121
4.1. Introducción.....	123
4.2. Sistemas absorbentes de radar	126
4.3. Descripción de las muestras estudiadas en este capítulo.....	132
4.4. Caracterización electromagnética de los <i>Composites</i> de matriz polimérica no conductora.....	138
4.5. Caracterización electromagnética de los <i>Composites</i> de matriz polimérica conductora	150
4.6. Escalado industrial.....	163
4.7. Discusión de los resultados	164
4.8. Referencias	169

5. Obtención y caracterización de <i>Composites</i> de ferrita $SrFe_{12}O_{19}$ y polvo de cintas para su empleo como imanes permanentes	174
5.1. Introducción.....	176
5.2. Descripción de las muestras estudiadas en este capítulo.....	178
5.3. Obtención y caracterización de los <i>Composites</i>	181
5.3.1. <i>Composites</i> obtenidos mediante HEBM por vía seca.....	181
5.3.2. <i>Composites</i> obtenidos mediante criomolienda	182
5.3.3. <i>Composites</i> obtenidos mediante HEBM por vía húmeda.....	192
5.4. Discusión de los resultados	223
5.5. Referencias	228
6. Análisis de las interacciones magnéticas en <i>Composites</i> de ferrita $SrFe_{12}O_{19}$ y polvo de cinta.	231
6.1. Introducción.....	233
6.2. Descripción de las muestras estudiadas en este capítulo.....	235
6.3. Análisis de las interacciones magnéticas en <i>Composites</i> con polvo de cinta criomolida.....	236
6.3.1. Curvas de remanencia.....	237
6.3.2. Curvas de retroceso de histéresis.....	248
6.4. Análisis de las interacciones magnéticas en <i>Composites</i> con otras fases ferromagnéticamente blandas	255
6.4.1. Curvas de remanencia.....	256
6.5. Discusión de los resultados.....	261
6.6. Referencias	267
7. Conclusiones y perspectivas	270
8. Conclusions and perspectives	278

Lista de publicaciones.

Summary

This PhD work is focused on the development of magnetic materials, such as ferrites and amorphous/nanocrystalline soft magnetic materials, such as ribbons or microwires. The structure and magnetic properties of these materials have been optimized by using different mechanical milling processes. This allowed the production of electromagnetic interference shielding Composites and rare-earth free permanent magnets.

Fe and FeCo based nanocrystalline alloys are well known because of their good soft magnetic properties, which make them suitable for specific applications. In this work, different milling techniques as High Energy Ball Milling (dry and wet) and cryomilling, have been used to obtain submicron particle size powder of nanocrystalline ribbons and amorphous microwires. We have studied the influence of selected milling techniques on the microstructure and magnetic soft properties of the final product have been studied.

Amorphous glass-coated microwires of 2mm length have been used to produce microwave attenuation polymer composites, which properties depend on microwires aspect ratio and final length. *Composites* sheets differing in thickness, the content of variable %wt of microwire-powder and 2mm-microwires, the either conductive or nonconductive nature of the dielectric matrix, have been characterized at high frequency (between 2 and 18 GHz). Higher attenuation values and higher bandwidth have been obtained as compared with other types of microwires-reinforced polymeric *Composites*. Furthermore, Maxwell Garnett effective medium approximation has been used to validate the experimental data.

The increasing demand of permanent magnets has boosted research to reduce the use of rare earths in their production. Permanent magnets are key elements in the development of technological applications, such as the information and communication technology (smartphones) or the energy industry (electric generators).

Oxide ferrites and metals has been used to fabricate permanent isotropic magnets with no rare earths. Sr-ferrite, as hard phase (high coercive field value, $H_c = 4550$ Oe and $M_s(2T) = 70$ emu/g), and Fe and FeCo nanocrystalline powder, as soft phase (high magnetic saturation value, $H_c = 3-70$ Oe, $M_s(2T) = 150$ and 200 emu/g), have been combined aiming to achieve an effective coupling between the phases, so that a high maximum energy product could be reached.

A high-energy ball milling procedure has been developed to obtain a homogeneous dispersion of these two phases and to preserve structural properties of the individual phases during milling. No amorphization or decomposition in secondary phases was observed. This led to produce an easy up-scalable microcomposite permanent magnet with an enhancement of 30% in maximum energy product.

Recoil, IRM and DC demagnetization curves, and Henkel plots were carried out to elucidate the nature of the magnetic interactions between hard and soft phases. Although single phase behaviour was observed from hysteresis loops performed at 5 K, the switching field distribution analysis showed separate demagnetization process for the soft and hard phases.

Additionally, despite the average particle size of the soft phase is well above the critical threshold for effective exchange-coupling, some of the typical features of exchange-spring magnets have

been observed. For instance, susceptibility values higher than $4 \cdot 10^{-4}$ were found in *Composite* recoil curves. Moreover, the remanence to intrinsic coercivity ratio was 1.25.

This highlights the role of dipolar interactions between the arrangement of the hard grains in the neighbouring of the large soft grains, linked to the decoupling between both phases. These results suggest the possibility of improving the magnetic properties of hard-soft composites without necessity of an average particle size of the soft phase below the critical threshold.

Lista de acrónimos

Acrónimos	Significado
-----------	-------------

SEM	Microscopía electrónica de barrido
BW	Ancho de banda
Crio	Criomolienda
DCD	Curvas de remanencia de desimancación de corriente directa
DRX	Difracción de rayos X
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
EDX	Espectroscopia de rayos X por dispersión de energías
EMAs	Aproximaciones de medio efectivo
EMI	Interferencias electromagnéticas
HEBM	Molienda mecánica de bolas de alta energía
HEBM-h	Molienda mecánica de bolas de alta energía por vía húmeda
IRM	Curvas de remanencia isoterma
PPy	Polipirrol
RAM	Material absorbente radar
RCS	Sección radar equivalente
RL	Pérdidas por reflexión
SE	Efectividad del apantallamiento electromagnético
SFD	Distribución de campos de inversión
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Análisis térmico gravimétrico
VSM	Magnetometría de muestra vibrante

Capítulo 1.

Introducción.

1.1. INTRODUCCIÓN

La gran variedad de materiales magnéticos puede ser clasificada en dos grupos, magnéticamente blandos y duros. Un material magnético blando es aquel que es fácil de imanar y desimanar, caracterizándose por tener un bajo campo coercitivo (H_c) una elevada imanación de saturación (M_s), una alta permeabilidad (μ) y bajas pérdidas por histéresis (Fig. 1.1.). Estas propiedades hacen que estos materiales magnéticos tengan una gran aplicación como núcleos de sensores magnéticos. En cambio, un material magnéticamente duro es aquel que resulta difícil de imanar y desimanar, caracterizándose por una elevada anisotropía, que le aporta un gran campo coercitivo. Esta peculiaridad permite que los materiales magnéticamente duros sean empleados para fabricar principalmente imanes permanentes.

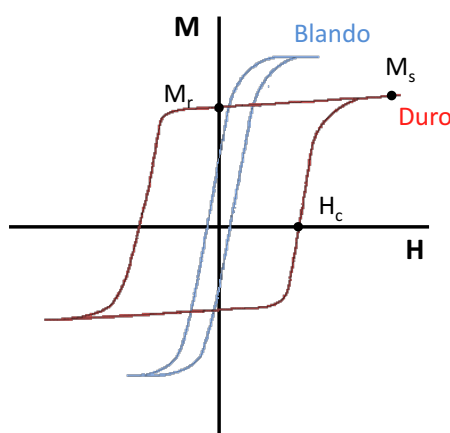


Fig. 1.1. Representación del ciclo de histéresis de un material magnético blando en rojo y duro en azul.

En este capítulo se lleva a cabo una revisión de los materiales magnéticos blandos y duros empleados en la tesis, así como a los conceptos de magnetismo necesarios para describir su comportamiento.

Inicialmente se realiza una introducción a los materiales magnéticos blandos amorfos, describiendo las diversas características y propiedades magnéticas propias de este tipo de materiales según la aleación escogida o la forma que presentan -cinta o microhilo-. A continuación, se describe la teoría que caracteriza este tipo de comportamiento blando a partir de la definición de la longitud característica de estos materiales.

Seguidamente, se muestra la evolución de las características tecnológicas de los materiales magnéticamente duros empleados habitualmente y los fundamentos teóricos que describen su comportamiento. Así mismo, se recogen las características de la hexaferrita $SrFe_{12}O_{19}$ isotrópica y nanocristalina, que ha sido empleada en esta memoria como fase magnéticamente dura para la obtención de imanes permanentes.

Por último, se recoge una revisión de los materiales empleados en apantallamiento electromagnético a alta frecuencia, contemplando además la teoría electromagnética que explica este tipo de comportamiento.

1.2. MATERIALES MAGNÉTICOS BLANDOS AMORFOS.

Un material magnético blando se caracteriza por poseer un bajo campo coercitivo, una elevada permeabilidad magnética y una elevada imanación de saturación. Estas propiedades han sido mejoradas de forma progresiva debido a las modificaciones composicionales y/o estructurales realizadas [1,2,3]. La coercitividad y la permeabilidad magnética son propiedades que dependen principalmente de la constante de anisotropía magnética. Además, este tipo de materiales poseen una anisotropía que puede inducirse debido al efecto magnetoelástico. Por ello, la producción de este tipo de aleaciones se ha centrado en el desarrollo de microestructuras que reduzcan a cero la constante de anisotropía magnetocristalina (K_c) y la constante de magnetostricción de saturación (λ_s).

Los materiales magnéticos blandos juegan un papel fundamental en la generación y conversión de potencia eléctrica -generadores y transformadores-, puesto que requieren una fácil imanación y desimanación, constituyendo así el núcleo que irá en el interior de un bobinado. También es muy importante su uso para el desarrollo de dispositivos electrónicos o de sistemas de apantallamiento electromagnético.

Este tipo de aplicaciones requiere que estos materiales cumplan dos requisitos, por un lado, deben poseer un bajo campo coercitivo (H_c) para imanarse y desimanarse rápidamente. Y, por otro lado, deben emplearse materiales magnéticos blandos con una elevada imanación de saturación (M_s) y alta permeabilidad (μ), con objeto de obtener un valor elevado de inducción magnética (B). Esto se relaciona a partir de la siguiente ecuación:

$$B = \mu_0 (H + M) \quad [1.1]$$

Donde H representa el campo magnético aplicado, M el valor de imanación del material y μ_0 el valor de la permeabilidad magnética en el vacío, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m.

Atendiendo a las características que presentan los distintos tipos de materiales magnéticos blandos disponibles en el mercado, los aceros de FeSi cubren un 80% de la demanda, estando ocupado el 20% por ferritas, permaloy (NiFe), materiales amorfos y nanocristalinos [4]. En la Fig. 1.2. se muestra una comparativa entre los distintos materiales blandos existentes en el mercado atendiendo a la coercitividad, saturación y precio que presentan.

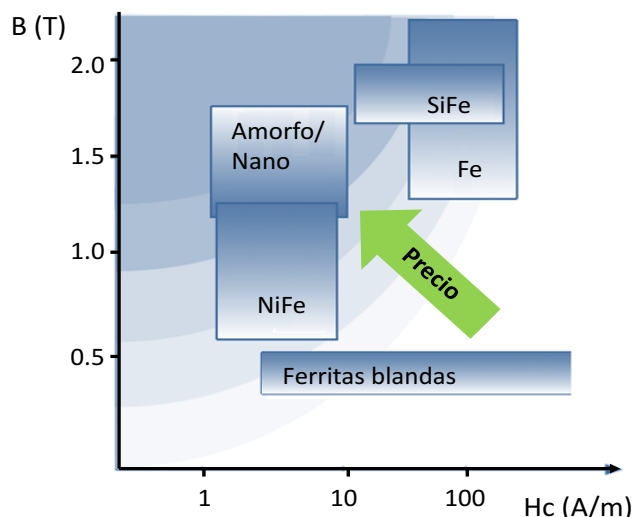


Fig. 1.2. Comparativa de la coercitividad, saturación y precio de los materiales magnéticos blandos empleados habitualmente [4].

Las condiciones óptimas que debe cumplir un material magnético blando son pues las siguientes:

- Elevada permeabilidad, que permita obtener valores elevados de densidad de flujo magnético (B) para campos magnéticos aplicados (H) pequeños. Pudiendo expresar la permeabilidad como la relación $\mu = B/H$.
- Bajo campo coercitivo, con objeto de reducir las pérdidas por histéresis durante los procesos continuos de imanación y desimanación.
- Elevada imanación de saturación y de remanencia.
- Elevada temperatura de Curie.

1.2.1. Dinámica de cristalización y aleaciones empleadas en materiales amorfos.

Las aleaciones metálicas amorfas son materiales que se caracterizan por encontrarse en un estado metaestable fuera del equilibrio, debido al desorden espacial de sus átomos. Para conseguir reducir su energía libre, el estado amorfo evoluciona hacia un estado cristalino ordenado.

El proceso de cristalización en una aleación sucede de manera general mediante procesos de nucleación y crecimiento de grano. De manera general, Herold y Köster [5] describieron los tipos de reacciones que suceden durante la transición de una fase amorfa metaestable a una fase cristalina en un vidrio metálico:

- a) Cristalización polimórfica: se obtiene una fase cristalina de la misma composición que la matriz del vidrio.

b) Cristalización primaria: se produce una fase cristalina de composición diferente a la matriz amorfa inicial.

c) Cristalización eutéctica: crecimiento y nucleación simultánea de dos fases cristalinas distintas. Pudiendo alcanzarse una misma orientación cristalográfica en ambas [6,7].

En la década de 1970, se descubrió cómo a través de la amorfización de materiales magnéticos, era posible reducir de forma dramática el valor de la anisotropía magnetocristalina [8]. Esto permitió que, en la década siguiente, se desarrollaran numerosos trabajos que permitieron la comercialización de los primeros vidrios metálicos del tipo $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, bajo el nombre de *Metglas 2605*, por la compañía *Allied Chemical Corporation* [6]. Continuado con el desarrollo de la aleación nanocristalina $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ por Yoshizawa *et al.* [1], y por extensión, con la presentación del modelo de anisotropía aleatoria para sistemas nanocristalinos propuesto por Herzer [9], que explica el comportamiento blando de estos materiales.

Respecto a las aleaciones empleadas en materiales amorfos y nanocristalinos, la mayoría de las composiciones pueden describirse según la siguiente formulación:

FM	M	ML	LM
Fe Co Ni	Ti V Cr Zr Nb Mo Hf Ta W	B C Al Si P Ga Ge	Cu Ag Au
66~91	2~8	2~31	0~1

Donde **FM** designa a los elementos ferromagnéticos, considerando principalmente bases de Fe con Co y Ni como aditivos. **M** denota los metales de transición temprana, como son los metales de los grupos IV y VI, que se caracterizan por ser elementos con bajo grado de difusión en el sistema y que, por tanto, retrasan el crecimiento de los cristales. **ML** se refiere a los metaloides, semi-metales o elementos metálicos simples, cuya adición (generalmente B y Si) se debe a que mejoran la viscosidad del metal fundido, siendo por ello necesarios para la formación del cristal, estabilizando así la estructura amorfa. Por último, **LM** se refiere a metales de transición tardíos, cuya entalpía de mezcla con el hierro es positiva y por tanto actúan como agentes de nucleación de las fases ferromagnéticas nanocristalinas [2,3].

Este tipo de aleaciones pueden agruparse principalmente en aleaciones amorfas de FM-M, o bien de FM-ML. La amplia variedad de aleaciones permite cubrir un amplio espectro de propiedades de acuerdo con las demandas del mercado. Así pues, existen numerosas combinaciones que son designadas de manera diferente según la empresa suministradora, siendo empleadas habitualmente las denominadas como FINEMET (Fe-Si-B-Nb-Cu) [1], NANOPERM (Fe-M-B-Cu, con M=Zr, Nb,Hf,...) [10,11] y HITPERM ((Fe,Co)-M-B-Cu) [12]. En la Tabla 1.1. se recogen las propiedades magnéticas que presentan algunas de estas posibles aleaciones [13].

Tabla 1.1. Propiedades magnéticas de algunas aleaciones nanocristalinas [13].

<i>Aleación</i>	$\mu_0 M$ (T)	H_c (A/m)	μ (1kHz)
$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$	1.24	0.5	$1.0 \cdot 10^5$
$Fe_{84}Nb_7B_9$	1.49	8.0	$2.2 \cdot 10^4$
$Fe_{86}Cu_1Zr_7B_6$	1.52	3.2	$4.8 \cdot 10^4$
$Fe_{91}Zr_7B_3$	1.63	5.6	$2.2 \cdot 10^4$
$Fe_{67}Co_{18}Si_1B_{14}$	1.80	5.0	$1.5 \cdot 10^3$

Como ejemplo del proceso de la cinética de cristalización de este tipo de aleaciones amorfas, se describe a continuación el proceso de nanocristalización de la aleación FINEMET. En ésta el proceso de la cinética de cristalización es llevado a cabo por la migración a gran alcance de átomos de Cu -antes o durante los primeros estadios de la cristalización-, que promueven la nucleación. La presencia de átomos de Nb dificulta el crecimiento de los granos nucleados, pudiendo mantenerse así un tamaño promedio de grano constante [14]. Cuando está cristalizada de manera parcial la aleación, se obtiene una densidad muy elevada de nanocristales de α -FeSi de 10 nm rodeados por la matriz amorfa [1]. Los “clusters” atómicos de Cu precipitan antes que la aleación amorfa a una temperatura de 100-120 K, inferior a la de cristalización primaria. A continuación, los nanocristales de α -FeSi nuclean y crecen de manera heterogénea en las proximidades de los átomos de Cu (de unos 2-5 nm), a una temperatura comprendida entre 720 y 750 K. Estos cristales continúan aumentando de tamaño con el incremento de temperatura, hasta 820 K, derivando a la cristalización del FeB completa cuando la temperatura supera los 890K. El proceso de cristalización se muestra esquemáticamente en la Fig. 1.3.

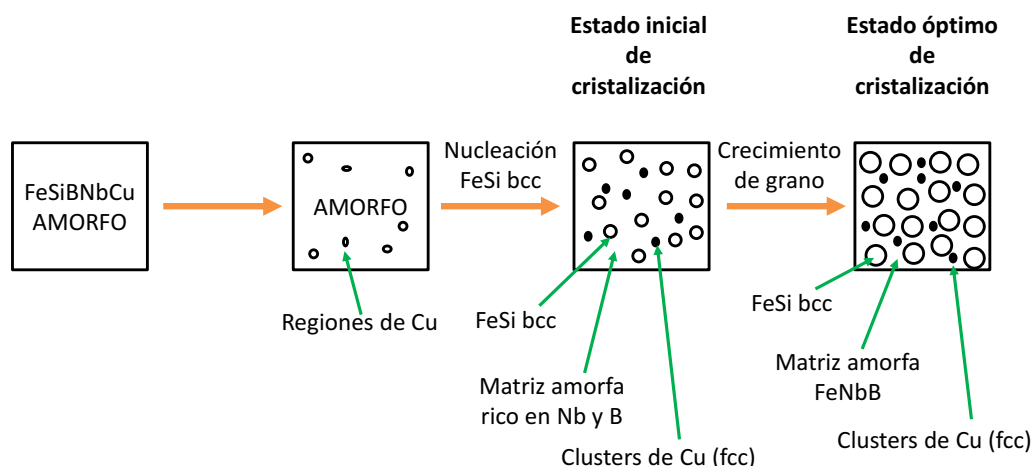


Fig. 1.3. Esquema del proceso de cristalización en cintas amorfas de aleación tipo FINEMET [14].

El crecimiento de los nanocristales se encuentra limitado por la baja capacidad de la difusión de los átomos de Nb de mayor tamaño, cuyo radio atómico es 0.147 nm frente a los 0.127 nm del Fe de la matriz amorfa, por lo que se producen nanocristales ferromagnéticos muy pequeños. Es importante tener en cuenta que esta microestructura única es posible debido a la actividad catalítica del Cu, la lenta difusividad del Nb y la mutua inmiscibilidad del Cu, Nb y Fe bajo condiciones de equilibrio [15].

La microestructura de estos materiales determina su comportamiento magnético blando excepcional, debido a que la matriz amorfa -ferromagnética a temperatura ambiente-, es capaz de transmitir el canje entre los cristales. Pero además, esta matriz amorfa disminuye las pérdidas por corrientes inducidas, dada su elevada resistividad eléctrica. Esto aumenta las posibilidades de emplear estos materiales en aplicaciones a alta frecuencia, lo que es una ventaja frente a las ferritas blandas basadas en MnZn o NiZn frecuentemente empleadas.

1.2.2. Materiales amorfos magnéticamente blandos: cintas y microhilos.

Los materiales amorfos pueden producirse por diversas técnicas de fabricación, como son la solidificación rápida (*melt-spinning*), electrodeposición, condensación por gas inerte, *sputtering* o aleado mecánico, entre otras [16]. En esta tesis emplearemos cintas y microhilos amorfos obtenidos mediante la técnica de enfriamiento ultrarrápido. Los detalles de las diversas técnicas se recogen en el capítulo 2.

Las cintas metálicas amorfas suelen tener espesores de 20 μm y anchos que varían entre los 1 y 100 mm aproximadamente. Mientras que los microhilos son filamentos metálicos recubiertos de pírex, con un diámetro total de entre 1 y 100 μm . Las propiedades magnéticas que presentan estos tipos de materiales dependen tanto de la aleación empleada, como de posibles tensiones producidas durante el proceso de obtención [2,17,18].

De manera habitual, estos materiales en forma de cinta o polvo se emplean para generar y distribuir energía eléctrica [17], pero pueden ser empleados además como sensores de campo (magnetoimpedancia gigante) [19], sensores magnetoelásticos [20,21], aplicaciones biomédicas (hipertermia) [22], refrigeración magnética (efecto magnetocalórico) [23] o para aprovechamiento o recolección de energía [24,25].

Por otro lado, los microhilos presentan también una gran variedad de aleaciones y propiedades, que permiten su aplicabilidad en diversos tipos de dispositivos y sensores magnéticos [26,27]. El gran número de investigaciones centradas en el estudio de las propiedades magnéticas, que presentan los microhilos cubiertos de pírex, se debe principalmente al interés tecnológico que poseen [28,29,30,31,32]. Pudiendo ser empleados en sectores muy distintos como son la generación de energía, la electrónica, la construcción, la producción de pantallas electromagnéticas para aplicaciones militares o en biomedicina.

El comportamiento magnético de los microhilos está determinado por distintos aspectos, como son: la microestructura del núcleo metálico, las tensiones mecánicas internas que suceden durante el proceso de fabricación, o la relación entre el radio del núcleo metálico y el radio total del microhilo expresada a través de ρ , siendo $\rho = R_m/R$. En la Fig. 1.4. se muestran dos imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de dos tipos de microhilos de distintos ρ .

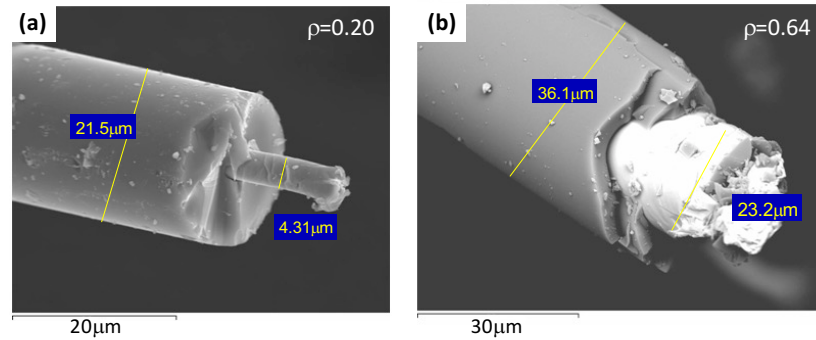


Fig. 1.4. Imágenes de SEM de dos tipos de microhilos con distinto diámetro.

Debido al aspecto alargado de estos microhilos, además de los términos de anisotropía magnetocristalina y magnetoelástica, la anisotropía de forma juega un papel fundamental en estos materiales.

Destacando así las siguientes propiedades: absorción de radiación electromagnética y resonancia ferromagnética a alta frecuencia (1-20 GHz) [33,34], magnetoelasticidad [35,36,37,38], biestabilidad magnética, elevada permeabilidad y bajo campo coercitivo, magnetorresistencia y magnetoimpedancia gigante [39,40], así como alta resistividad eléctrica y elevada resistencia a tracción. Por otro lado, debe tenerse en cuenta que la cubierta de pírex protege a la aleación frente a procesos de corrosión [41].

1.3. LONGITUDES CARACTERÍSTICAS.

El valor de la anisotropía indica la densidad de energía necesaria para invertir el vector de imanación fuera de su dirección energéticamente favorable (eje de fácil imanación), por ello, en el caso de los materiales magnéticos blandos el valor de la constante de anisotropía magnetocristalina (K_I) debe ser lo más baja posible.

La **longitud de canje** (l_{ex}) puede definirse como la distancia por debajo de la cual las interacciones de canje atómicas dominan sobre los campos magnetostáticos, reflejando el balance entre las interacciones de canje y dipolares.

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M_S^2}} \quad [1.2.]$$

Donde A es la constante de canje y M_s es la imanación de saturación. En el caso del Fe el valor de L_{ex} es de 2.8 nm.

La escala crítica a partir de la cual la energía de canje es compensada por la energía de anisotropía se define como **longitud de correlación de canje ferromagnética**, (L_{ex}):

$$L_{ex} = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad [1.3.]$$

Donde A es la constante de canje y K_1 es la constante de anisotropía magnetocristalina. Así L_{ex} representa la longitud mínima por encima de la cual la dirección de los momentos magnéticos puede variar de forma apreciable y determina el orden del grosor de la pared de dominios (δ), de manera que:

$$\delta = \pi L_{ex} \quad [1.4.]$$

En el caso de materiales cristalinos con grandes granos ($D > L_{ex}$), la anisotropía cristalina determina la imanación que sigue a los ejes de fácil imanación. Sin embargo, en el caso de materiales nanocristalinos en los que $D < L_{ex}$, la imanación no seguirá de manera individual a los ejes fáciles orientados aleatoriamente, sino que se verá forzada a alinearse de manera paralela debido a la interacción de canje. Así, el valor de la anisotropía efectiva estará promediado sobre varios granos y por ello, su magnitud se verá reducida.

Para poder interpretar el comportamiento magnético blando en el caso de muestras nanocristalinas, Herzer propuso en 1990 el *Modelo de anisotropía aleatoria* [9], basado en el anterior modelo de Alben *et al.* [8] que explicaba el comportamiento magnético blando en materiales amorfos. En la Fig. 1.5. se muestra un esquema que resume la idea básica de este modelo en el caso de nanocristales embebidos en una matriz ferromagnética blanda. En ella se representan un conjunto de cristales de tamaño D acoplados por canje, que ocupan una fracción de volumen, v_{cr} , caracterizados por ejes de anisotropía magnetocristalina, K_1 , orientados de manera aleatoria.

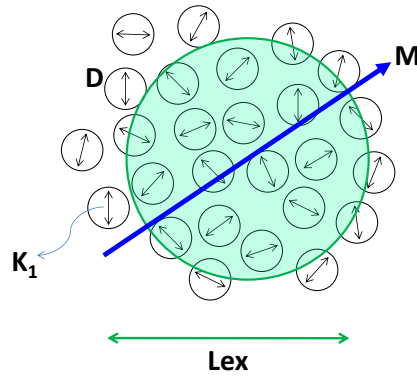


Fig. 1.5. Representación esquemática del modelo de anisotropía aleatoria para nanocristales embebidos en una matriz ferromagnética blanda.

El valor de la constante de anisotropía efectiva, $\langle K \rangle$, que afecta al proceso de imanación será el resultado del promedio realizado sobre N granos dentro del volumen de correlación ferromagnético, $V=L_{ex}^3$. Pudiendo expresarse:

$$N = v_{cr} \left(\frac{L_{ex}}{D} \right)^3 \quad [1.5.]$$

Así pues, el valor promedio de la anisotropía $\langle K \rangle$ para N granos puede determinarse como:

$$\langle K \rangle \approx \frac{v_{cr} K_1}{\sqrt{N}} = \sqrt{v_{cr}} K_1 \left(\frac{D}{L_{ex}} \right)^{3/2} \quad [1.6.]$$

De esta forma, la longitud de correlación de canje puede expresarse en función del valor promedio de la anisotropía como:

$$L_{ex} = \sqrt{\frac{A}{\langle K \rangle}} \quad [1.7.]$$

Si se combinan las ec. 1.6. y 1.7. es posible obtener que:

$$\langle K \rangle \approx v_{cr}^2 K_1 \left(\frac{D}{L_{ex}} \right)^6 = v_{cr}^2 \frac{K_1^4}{A^3} D^6 \quad [1.8.]$$

Observándose una dependencia del promedio de la anisotropía con la sexta potencia del tamaño de cristal, y determinando así el tamaño de cristal las propiedades magnéticas blandas de los materiales.

Para el caso de $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$, si consideramos que $K_1=8 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$ y $A=10^{-11} \text{ J/m}$, entonces el valor de $l_{ex}=35 \text{ nm}$ [13]. Si consideramos el modelo de Herzer, $D \approx l_{ex}/3 \approx 11.67 \text{ nm}$, $\langle K \rangle = 4 \text{ J/m}$ y por ello, la longitud de correlación de canje será del orden de micras, valor que estará dos órdenes de magnitud por encima de la longitud de correlación de canje.

Obteniendo así que para cada grano el campo coercitivo (H_c) depende del tamaño de grano como:

$$H_c \approx \frac{\langle K \rangle}{\mu_0 M_s} \quad [1.9.]$$

Y el valor de la permeabilidad magnética (H_c) puede expresarse como:

$$\mu_i \approx \frac{\mu_0 M_s^2}{\langle K \rangle} \quad [1.10.]$$

Por lo que en el caso de muestras en las que $D < L_{ex}$, se observará una dependencia de la coercitividad y de la permeabilidad con el tamaño de cristal de $H_c \propto D^6$ y $\mu \propto 1/D^6$. Por ello, al ser muy pequeña K_1 la posible variación de la anisotropía magnética se deberá principalmente a contribuciones de tipo magnetoelástico.

En el caso de aleaciones policristalinas metálicas blandas convencionales el tamaño de cristal es grande, y existe una dependencia de $1/D$ con la coercitividad. Observando un aumento de H_c a medida que D disminuye hasta llegar a tamaños comparables al grosor de la pared de dominios. Por otro lado, en el caso de los materiales nanocristalinos, con $D < 20 \text{ nm}$, la dependencia con el campo coercitivo depende como D^6 . La dependencia del campo coercitivo con el tamaño de cristal (D) en este tipo de microestructuras nanocristalinas se observa en la Fig. 1.6.

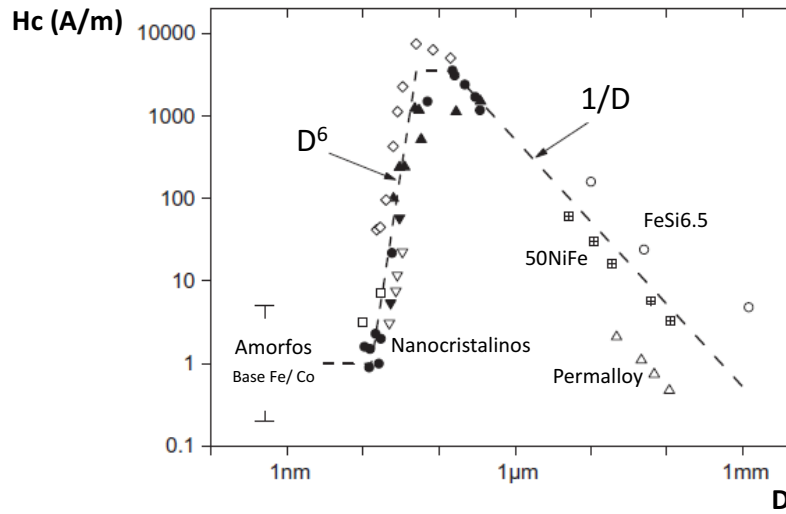


Fig. 1.6. Dependencia entre el campo coercitivo, H_c , y el tamaño de cristal, D , para distintos tipos de aleaciones metálicas magnéticamente blandas [13].

1.4. MATERIALES MAGNÉTICOS DUROS

Un material magnético duro se caracteriza por poseer un ciclo de histéresis ancho. La anchura del ciclo crece con la anisotropía magnética, de forma que cuanto mayor es la anisotropía, mayor será la dificultad para que gire la imanación, es decir, habrá que emplear una energía mayor para imanar la muestra. El área encerrada por el ciclo de histéresis representa esa energía gastada o almacenada. De manera que, controlando la anisotropía, podemos variar las propiedades magnéticas que presente un material.

Esta capacidad de almacenar energía puede evaluarse a través del producto máximo de energía de un imán, $(B \cdot H)_{max}$, obtenido a partir de la curva de desimanación del ciclo de histéresis que lo caracteriza. Los valores de campo coercitivo, H_c , y de inducción remanente, B_r , determinarán por tanto la utilidad de un material como imán permanente. Teniendo en cuenta el campo desimanador aplicado en sentido opuesto a la imanación, M , y la inducción, B ; lo que se expresa según la ec. 1.11.:

$$H_d = -N_d M \quad [1.11.]$$

Donde, N_d es el factor desimanador, cuyo valor varía entre 0 y 1 dependiendo de la geometría del imán [42,43].

El valor de la inducción magnética será, por tanto, según la ec. 1.12.:

$$B = \mu_0(H_d + M) = \mu_0(1 - N_d)M \quad [1.12.]$$

En la Fig. 1.7. se representan en rojo la curva de desimanación del ciclo B-H de un imán y en azul a curva correspondiente al producto máximo de energía.

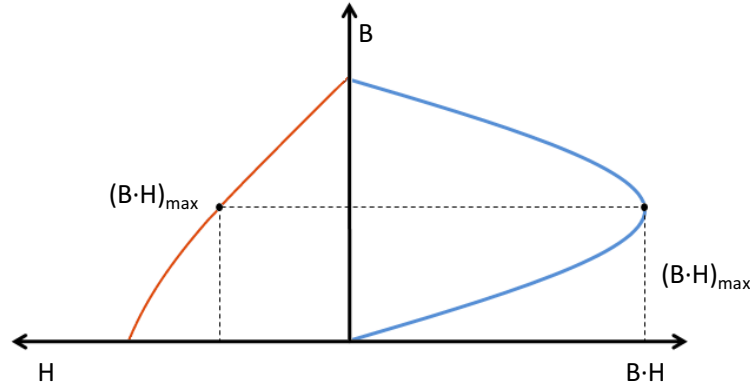


Fig. 1.7. Curva de desimanación en rojo y el correspondiente valor del producto máximo de energía en azul.

Características de los imanes permanentes:

- Elevado valor de la imanación de remanencia (M_r) para poder obtener elevados valores de imanación de saturación, M_s .
- Elevada anisotropía y elevado campo coercitivo (H_c) para prevenir la desimanación; cumpliéndose que $H_c \geq \frac{M_r}{2}$.
- Elevada temperatura de Curie (T_c) para resistir la desimanación térmica.

Por ello, si se combina una elevada imanación de remanencia y una elevada resistencia a la desimanación (H_c) podemos optimizar el valor del producto de energía en un imán. En el caso ideal de que el material posea un ciclo de histéresis cuadrado, es decir, que $M_r = M_s$ y $\mu_0 H_c = M_r/2$, es posible obtener el valor máximo del producto de energía, BH_{max} , a partir de la ec. 1.13.:

$$(BH)_{max} \leq \frac{1}{4} \mu_0 M_s^2 \quad [1.13.]$$

El campo coercitivo de un material está determinado por el campo de anisotropía cristalina (H_k) y por una microestructura apropiada. Influyendo en su valor factores como el tamaño o alineamiento de los granos que los constituyen cuando se les aplica un campo magnético. La anisotropía magnética suele ser debida a un campo eléctrico cristalino elevado (acoplamiento

spin-órbita), conocido como anisotropía magnetocristalina. Aunque también puede aportarla la forma de la muestra, a través del concepto de anisotropía de forma, pero entonces debe considerarse además el efecto del campo desimanador.

El valor del límite teórico del campo coercitivo derivado por Kronmüller [44] a partir del modelo de nucleación propuesto por Brown [45] y Aharoni [46] para el caso ideal de partículas elipsoidales tipo monodominio con anisotropía uniaxial, puede expresarse según la ec. 1.14.

$$H_c = \alpha_s \frac{2K_1}{M_s} - N_{eff} M_s \quad [1.14.]$$

Donde α es un parámetro microestructural que describe la reducción del campo cristalino ideal, $\frac{2K_1}{M_s}$, -que depende de los defectos y del alineamiento de los granos (su valor está comprendido entre 0 y 1)-, K_1 es el valor de la constante de anisotropía cristalina de primer orden y N_{eff} es el factor desimanador efectivo. El primer término de la ec. 1.14. expresa el campo de anisotropía y el segundo el campo de desimanación. Sin embargo, los valores experimentales de campo coercitivo suelen ser de 3 a 5 veces más pequeños que los valores teóricos obtenidos con esta ecuación (la *paradoja de Brown*) [44]. Esto es debido principalmente a microestructura heterogénea del material, dependiendo del tamaño de partícula, de posibles defectos de la red cristalina o de la formación de fases secundarias.

El valor de la coercitividad en un material ferromagnético puede incluir distintos procesos de inversión de la imanación (rotación coherente, nucleación de dominios o anclaje de paredes de domino) [44,47]. En el caso de endurecimiento magnético debido a la nucleación de dominios de inversión (régimen monodominio) las posibles imperfecciones o irregularidades en las fronteras de grano son algunos de los principales factores que reducen la coercitividad. Sin embargo, las imperfecciones pueden traducirse en un aumento de la coercitividad en el caso del anclaje de paredes de dominio (régimen multidominio). Estos dos tipos de mecanismos de inversión de la imanación pueden distinguirse en la forma de la curva de primera imanación, representado en la Fig. 1.8.

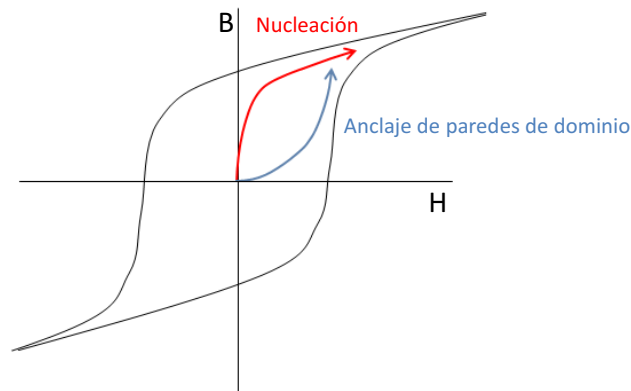


Fig. 1.8. Representación de la primera curva de imanación y ciclo de histéresis en imanes tipo nucleación en rojo y de tipo anclaje de paredes de dominios en azul [48].

En el caso de imanes de tipo nucleación (ferritas, $(Nd,Pr)_2Fe_{14}B$ o $SmCo_5$) la imanación de saturación se alcanza rápidamente para campos magnéticos aplicados bajos, sin embargo, se necesitan valores más elevados en el caso de imanes tipo anclaje ($Sm_2(Co,Cu,Fe,Zr)_{17}$) [48,49].

1.4.1. *Spring Magnets.*

Para que un material magnético duro presente una elevada densidad de energía es necesario que preserve altos valores de remanencia y de coercitividad, que dependen ambos de la microestructura. Pero además, su comportamiento como imán permanente dependerá de la relación entre la microestructura y las propiedades intrínsecas (anisotropía, imanación de saturación y temperatura de Curie) que lo caracterizan.

Anteriormente se ha comentado que la coercitividad de un material ferromagnético depende de los distintos procesos de inversión de la imanación asociado al mismo. En el caso de la imanación de remanencia, sin embargo, su aumento suele atribuirse a las interacciones de canje que suceden entre los granos vecinos del material [50], ya que estas interacciones fuerzan a que el eje de imanación de cada grano se desvíe de su dirección de fácil imanación en favor de una única para el conjunto de los granos. Así pues, si existe un buen acoplamiento por canje, se cumplirá la razón entre los valores reales de remanencia y saturación como, $M_r/M_s \geq 0.5$, propuesta en el modelo de Stoner-Wohlfarth [51] para el caso de materiales nanocristalinos con anisotropía uniaxial.

Con objeto de conseguir aumentar la remanencia, surgió el desarrollo de materiales nanocompuestos tipo “spring-magnets” [52,53,54,55,56,57]. Este tipo de materiales consisten en la combinación de una fase magnética dura y otra blanda acopladas por canje, y se caracterizan porque dicho acoplamiento permite la rotación reversible de la imanación de la fase blanda, siempre que el campo no sea tan elevado como para invertir la fase magnética dura. Consiguiéndose así aumentar el valor de remanencia a la vez que se mantiene la coercitividad elevada, obteniéndose por tanto un aumento del producto máximo de energía del material. En

base a esto, Kneller y Hawig [52] desarrollaron un modelo del tipo de microestructura que deben poseer estos materiales y observaron un endurecimiento por canje efectivo de la fase blanda, cuando el tamaño de grano de ésta es el doble del grosor de la pared de dominios de la fase dura ($D_{max} \leq 2 \delta_B$). Este modelo se representa de manera esquemática en la Fig. 1.9., mostrándose el proceso de inversión en una secuencia de regiones magnéticas dura y blanda alternas, acopladas ambas por canje a través de sus fronteras en función de un campo magnético aplicado.

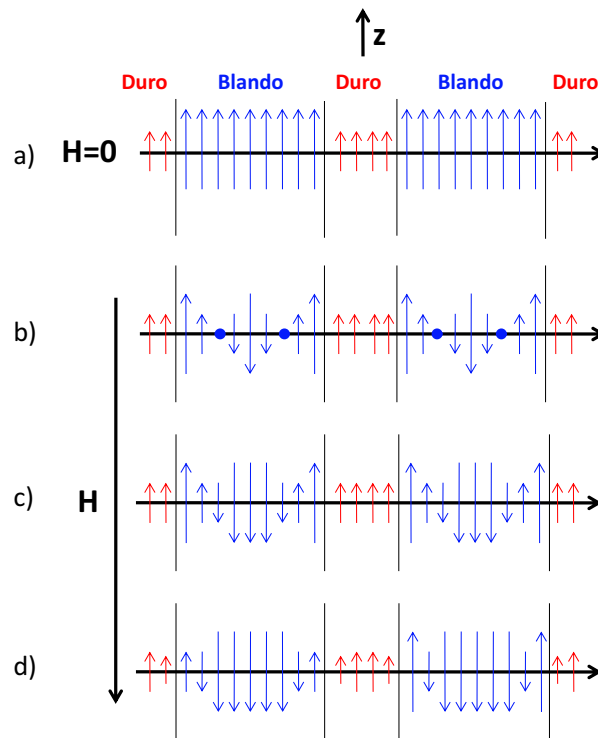


Fig. 1.9. Esquema del modelo propuesto por Kneller y Hawig para imanes tipo “exchange-spring” [52].

Cuando el imán está saturado, todos los momentos magnéticos apuntan paralelamente en la dirección del campo de saturación aplicado, Fig. 1.9.a. A medida que aumenta el campo aplicado en sentido inverso (H), Fig. 1.9. b, c y d, la anisotropía magnetocristalina provoca que la imanación en el centro de los granos rote de manera paralela siguiendo a sus ejes de fácil imanación. Se observa como en las zonas cercanas a las fronteras de grano, los momentos magnéticos permanecen en la dirección de saturación [50]. Así pues, el campo debido al canje entre los granos duros vecinos cubrirá a los granos blandos, produciéndose un endurecimiento magnético por canje efectivo. De esta forma, la acción conjunta de la anisotropía y de las interacciones de canje entre la fase dura y blanda provoca que los momentos magnéticos cercanos a las fronteras de grano se desvíen de sus ejes fáciles, obteniendo así un aumento del valor de la remanencia.

1.4.2. Materiales empleados como imanes permanentes.

Los imanes permanentes son componentes esenciales en las tecnologías modernas, y son empleados principalmente en muchos dispositivos eléctricos y electrónicos como son ordenadores, electrodomésticos o equipos médicos [58]. Recientemente, las aplicaciones de los imanes permanentes se han centrado en las energías renovables, por ejemplo, las aplicaciones a gran escala de vehículos eléctricos o de turbinas eólicas. Se ha probado que los motores de tracción, o los generadores de turbinas eólicas, con imanes permanentes son energéticamente más favorables comparados con otros [59]. Los imanes permanentes son también necesarios para otras aplicaciones relacionadas con la energía, como es el desarrollo de dispositivos eléctricos más pequeños, ligeros y con mejor eficiencia energética.

En 1900, los materiales de mayor campo coercitivo conocidos eran los aceros duros, caracterizados por un producto máximo de energía de $2 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$. Se consiguió aumentar el campo coercitivo mediante el uso de ferritas duras, pero presentaban bajos valores de imanación de saturación 0.3-0.4 T, por lo que el BH_{max} obtenido era del orden de $30 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$. A partir de la década de 1930, se desarrollaron una nueva serie de imanes, los alnicos, con una nanoestructura basada en agujas ferromagnéticas de FeCo embebidas en una matriz de NiAl no magnética. Estos ofrecían una mayor resistencia a los procesos de desimanación y por ello el rendimiento era superior a los materiales empleados hasta entonces [60].

El desarrollo del primer imán permanente fabricado de ferrita se logró en torno a 1940, entre EEUU e Inglaterra de manera artificial a partir de una ferrita de cobalto, CoFe_2O_4 . El desarrollo de ferritas magnéticamente blandas comenzó en los laboratorios Philips de los Países Bajos en la década de 1950 [61], donde además realizaron composiciones de óxidos mixtos Me-Fe-O, en los que Me puede ser: Mn, Mg, Zn, Ni y Cu. Como resultado de las investigaciones, desarrollaron el endurecimiento magnético de las ferritas al incluir elementos como Ba, Sr o Pb. Esto supuso un verdadero avance debido a que estos materiales eran baratos y podían ser producidos en grandes cantidades para una amplia variedad de aplicaciones industriales [62]. Además, del bajo precio de las ferritas, estas presentan grandes ventajas frente a otros materiales dada su elevada resistencia al calor y a la corrosión [63]. Sin embargo, el principal inconveniente de las ferritas es su bajo valor de imanación, esto se debe a que la mayor parte de volumen del óxido está formado por iones O^{2-} que no son magnéticos.

A partir de 1965 se empiezan a emplear elementos de transición 3d y tierras raras, lográndose obtener productos de energía de 100 kJ/m^3 con compuestos de SmCo. Sin embargo, la principal desventaja es que ambos elementos son extremadamente caros. En el año 1984 se descubrió un compuesto mucho más económico, el $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, con el que se obtuvieron productos de energía superiores a los de SmCo, pero su aplicabilidad es limitada debido a la temperatura de Curie relativamente baja que presentan.

Actualmente, la producción mundial de imanes permanentes en el mercado europeo es de 2.000 millones de euros, de ellos un tercio están compuestos por tierras raras. El progresivo aumento de la densidad de energía almacenada ha permitido el desarrollo de nuevas aplicaciones tecnológicas en el desarrollo de motores y generadores y también en el campo de la medicina [64,65].

El mercado de materiales magnéticos duros está dominado por el alnico (aleaciones AlNiCo), las ferritas hexagonales y los compuestos de tierras raras. Siendo su fabricación, coste y aplicación muy diferentes. La principal diferencia radica en que las ferritas se producen en todo el mundo, pero la fabricación de imanes compuestos a partir de tierras raras (NdFeB, SmCo) se centra en China, puesto que es donde se encuentran la mayor parte de minas de extracción. Este es un aspecto muy preocupante hoy en día, lo que ha provocado la necesidad de fabricar nuevos imanes permanentes sin tierras raras [66,67]. Una de las soluciones planteadas consiste en el desarrollo de materiales híbridos formados por una fase magnética dura y una fase magnética blanda, conocidos como “spring magnets”, y que se desarrolla en el capítulo 5 de esta tesis con la obtención de un imán permanente basado en la mezcla de una ferrita hexagonal de estroncio con polvo metálico [68].

En la Tabla 1.2. se recogen las propiedades magnéticas que presentan algunos de los materiales duros mencionados.

Tabla. 1.2. Propiedades magnéticas de algunos tipos de materiales duros empleados habitualmente [69].

<i>Aleación</i>	H_c (kA/m)	$\mu_0 M_r$ (T)	M_s (T)	BH_{max} (kJ/m ³)
<i>SrFe₁₂O₁₉</i>	275	0.42	0.47	34
<i>Alnico 5</i>	54	1.25	1.40	43
<i>SmCo₅</i>	1700	0.88	0.95	150
<i>Sm₂Co₁₇</i>	1100	1.08	1.15	220
<i>Nd₂Fe₁₄B</i>	1000	1.28	1.54	350

Las principales aplicaciones de las ferritas hexagonales (*Ba₂Fe₁₂O₁₉* y *Sr₂Fe₁₂O₁₉*) son como núcleos de motores, actuadores, sensores o sistemas de sujeción. En cambio, las aplicaciones de los compuestos de tierras raras son de alto rendimiento. En la Fig. 1.10. se muestra la evolución en el tiempo del producto máximo de energía ($B \cdot H_{max}$) durante el siglo XX y la reducción en volumen experimentada por los imanes con una densidad energética comparable.

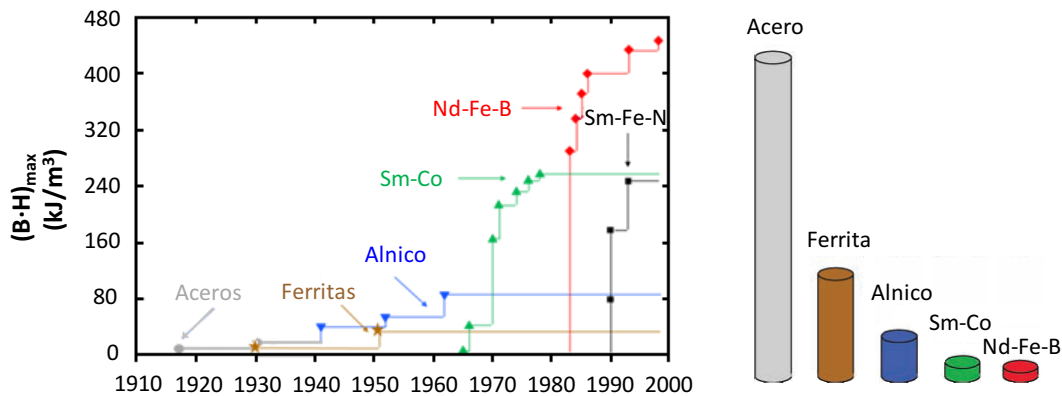


Fig. 1.10. Evolución del $(BH)_{max}$ en el S. XX. y disminución del volumen de imanes de densidad energética comparable [70].

1.4.3. Hexaferrita de Estroncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$).

De manera particular, en esta tesis se ha trabajado con una hexaferrita de estroncio comercial como fase magnética dura para la fabricación de imanes permanentes con fases metálicas magnéticamente blandas, la cual se desarrolla en el capítulo 5.

El término ferrita se emplea con diferentes significados. En Química, se denomina ferrita a las sales con el nombre de ferratos, del tipo MFeO_2 o MFe_2O_4 , siendo M un metal mono o trivalente y encontrándose el hierro en su estado de oxidación 3^+ . En el campo de la siderurgia, se denomina ferrita a la solución sólida intersticial en los aceros de pequeñas cantidades de carbono en αFe . Sin embargo, de manera común, se denomina ferrita a todo material perteneciente a la familia de los materiales cerámicos que contienen el grupo Fe_2O_3 [71,72].

Atendiendo a su estructura las ferritas se pueden dividir en cuatro grupos: hexaferrita, espinela, perovskita (ortoferrita) y granate. En cuanto a su comportamiento magnético, sin embargo, estableceríamos dos grupos, materiales duros (hexaferrita) y materiales blandos (espinela, perovskita y granate). En las ferritas duras con estructura hexagonal, las interacciones magnéticas entre los cationes provocan que el momento magnético total se oriente a lo largo del eje “c” [73]. Sin embargo, en el caso de las ferritas blandas al poseer una estructura cúbica, todas las caras son equivalentes, de manera que se puede producir rápidamente el cambio de dirección de imanación de un eje a otro.

De entre los diversos tipos de ferritas mencionados, destacan las de estructura hexagonal (hexaferritas) debido a la cantidad de aplicaciones que poseen, tanto para la fabricación de imanes permanentes, como de memorias magnéticas. Las hexaferritas más utilizadas son las de tipo M, de composición nominal $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{MO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$), donde M es un ion metálico divalente como Ba^{2+} , Sr^{2+} o Pb^{2+} .

Dentro de las propiedades que presentan estos materiales cerámicos, se caracterizan por una resistencia mecánica muy elevada, llegando a ser extremadamente resistentes y por tanto muy frágiles. En cuanto a la temperatura de trabajo es relativamente baja, entre 40 y 250°C.

Los imanes de ferrita suelen fabricarse mediante procesos de fabricación pulvimetalúrgicos, como sinterizado de polvo, bien mediante moldeo por inyección o por moldeo de polvo con termoplásticos. Suelen ser isótropos o anisótropos, atendiendo a si tienen una dirección o no de imanación preferente. Debemos tener en cuenta además, que los imanes cerámicos presentan una elevada resistencia a la corrosión. A pesar de que los valores de $(BH)_{max}$ son superiores en el caso de imanes anisótropos obtenidos por sinterizado, la resistencia a la corrosión es superior en los imanes anisótropos fabricados mediante inyección.

Otros aspectos importantes de los imanes de ferrita son su bajo precio, la variedad de tamaños y formas finales y la elevada calidad de los productos que presentan gracias a los métodos de fabricación empleados. Esto permite que, a pesar de existir materiales con propiedades magnéticas superiores a las ferritas, estos imanes puedan ser empleados en numerosas aplicaciones en automóviles, motores o altavoces entre otras.

Estructura Cristalina.

Las ferritas de fórmula $MFe_{12}O_{19}$ poseen la estructura cristalina de la magnetoplumbita, caracterizada por un grupo espacial $P6/mmc$. Esta estructura está formada por un par de unidades M rotadas 180° sobre el eje c, teniendo por tanto 10 capas.

La estructura de ferritas hexagonales tipo M consiste en capas de estructuras tipo espinela (bloque $S = Fe_6O_8^{2+}$) y estructura hexagonal (bloque $R = MFe_6O_{11}^{2-}$) empaquetadas de forma alterna. Los iones O^{2-} se colocan como capas estrechamente compactadas, con iones M^{2+} sustituyendo a un ion O^{2-} en la capa hexagonal. Los iones Fe^{3+} se encuentran distribuidos en las cinco posiciones intersticiales posibles de la siguiente manera:

- Tres octaédricas (2a, 12k y 4f₂)
- Una tetraédrica (4f₁)
- Una bipiramidal tetragonal (2b).

En la Fig. 1.11. se representa gráficamente la estructura cristalina de la $SrFe_{12}O_{19}$ y las distintas posiciones de los cationes Fe^{3+} en las posiciones estructurales de la ferrita M [74]

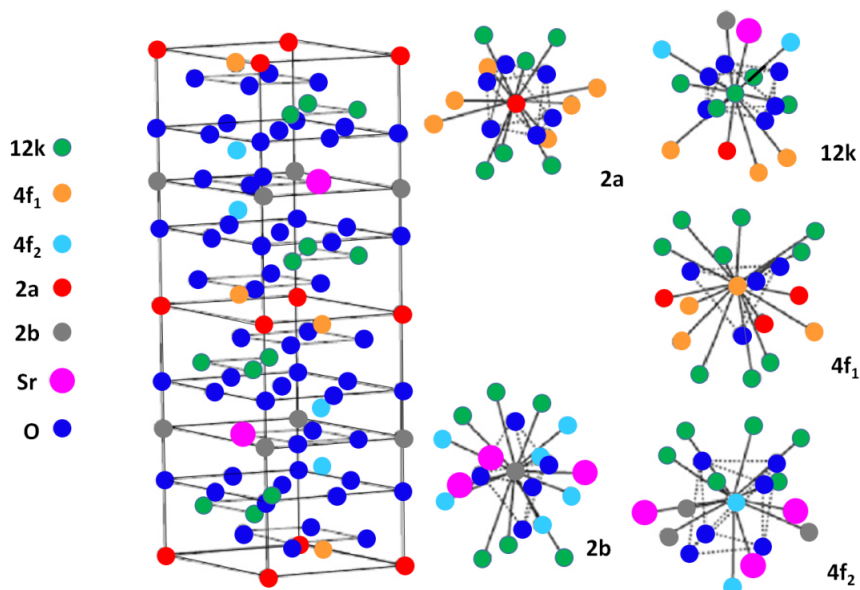


Fig. 1.11. Estructura cristalina de la $SrFe_{12}O_{19}$ [75].

Las 3 subredes paralelas (2a, 12k y 2b) y las 2 subredes antiparalelas (4f₁ y 4f₂) están acopladas mediante interacciones de supercanje a través de iones O²⁻, con estructura ferrimagnética. Estas interacciones son responsables de los momentos magnéticos de los iones Fe³⁺ localizados en las posiciones 2a, 12k y 2b, que poseen los espines orientados paralelos al eje c cristalográfico, mientras que los espines de los iones de Fe³⁺ en las posiciones 4f₁ y 4f₂ están alineados en la dirección opuesta. Si cada uno de los cationes Fe³⁺ porta un momento magnético de 5μ_B, el momento magnético neto de la celda unidad será $\mu = (16-8)5\mu_B = 40 \mu_B$ [71,76,77,78].

En la Tabla 1.3 se recogen las distintas posiciones de los cationes Fe³⁺ en las posiciones estructurales de la ferrita M.

Tabla 1.3. Posiciones de los cationes Fe³⁺ en las posiciones estructurales de la ferrita M.

<i>Submatriz</i>	<i>Posición</i>	<i>Coordinación</i>	<i>Nº de iones Fe³⁺ por bloque M</i>
12k	Octaédrica	6	6
4f ₁	Tetraédrica	4	2
4f ₂	Octaédrica	6	2
2a	Octaédrica	6	1
2b	Trigonal bipiramidal	5	1

Las hexaferritas poseen dos parámetros de red, arista de la base del plano hexagonal $a = 5.8876 \text{ \AA}$, y altura del cristal $c = 23.1885 \text{ \AA}$. Con una dirección de fácil imanación a lo largo del eje c de la celda unidad hexagonal.

En la Fig. 1.12. se muestra el patrón de difracción de rayos X en (a), y una imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido en (b) de polvo de $SrFe_{12}O_{19}$.

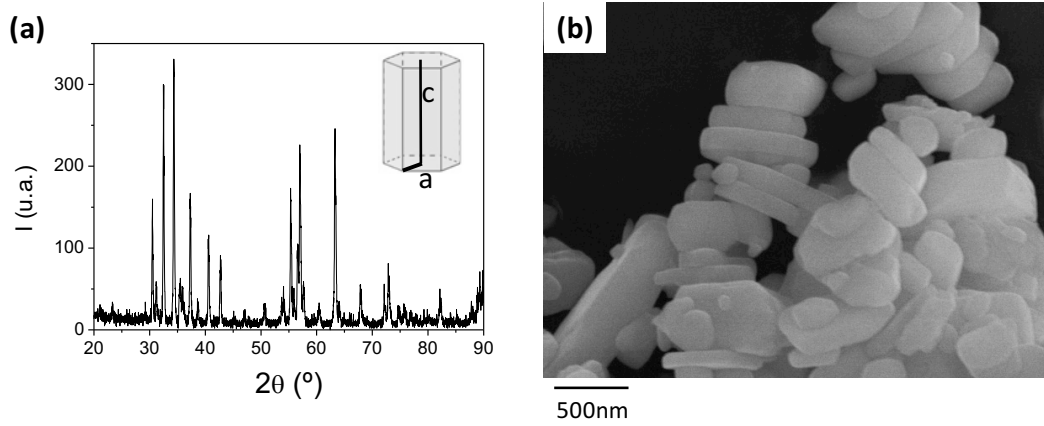


Fig. 1.12. Patrón de difracción en (a) e imagen SEM en (b) obtenidos con polvo de ferrita $SrFe_{12}O_{19}$.

1.5. MATERIALES EMPLEADOS A ALTA FRECUENCIA.

1.5.1. Ondas electromagnéticas.

Las ondas electromagnéticas están formadas por dos componentes perpendiculares entre sí, el campo magnético, \vec{H} , y el campo eléctrico, \vec{E} , siendo la dirección de propagación de la onda normal al plano que la contiene, z , como se observa en la Fig. 1.13. Pudiendo definir a partir de la relación entre \vec{E} y \vec{H} el valor de la impedancia.

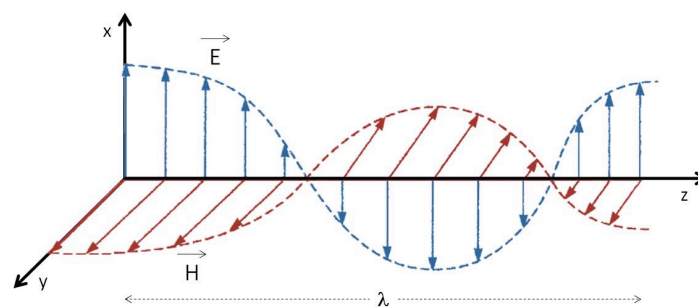


Fig. 1.13. Representación de los vectores de campo eléctrico y magnético en una onda plana

La impedancia en espacio libre puede definirse a partir de la expresión:

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} = 377\Omega \quad [1.15.]$$

Considerando que el valor de la permeabilidad en el vacío es $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Tm/A}$ y el de la permitividad en el vacío es $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$.

La impedancia del material que forma la pantalla puede expresarse a partir de la siguiente ecuación:

$$Z = \sqrt{\frac{j\omega\mu}{\epsilon}} \quad [1.16.]$$

Siendo ω la frecuencia expresada en rad/s ($\omega=2\pi f$), μ la permeabilidad de la pantalla expresada en H/m y ϵ la permitividad del medio expresada en F/m.

La longitud de onda (λ) puede expresarse en función de la velocidad del medio que atraviesa y de la frecuencia de oscilación. Si consideramos como medio de propagación el vacío, la longitud de onda viene dada por la ecuación:

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad [1.17.]$$

siendo c la velocidad de la luz, de valor $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ y f la frecuencia en Hz.

La teoría electromagnética permite analizar la variación del campo eléctrico, \vec{E} , y magnético, \vec{H} , en el espacio y en el tiempo. Resumida esta teoría en las ecuaciones de Maxwell, como se indican en las expresiones siguientes [79]:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad [1.18.]$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad [1.19.]$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad [1.20.]$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad [1.21.]$$

Donde \vec{B} es la densidad de flujo magnético, \vec{J} la densidad de corriente eléctrica, \vec{D} la densidad de flujo eléctrico, ρ la densidad de carga eléctrica. Estas magnitudes pueden expresarse en función de la permitividad eléctrica, ϵ , la permeabilidad magnética del vacío, μ , y la conductividad eléctrica, σ , de un medio isótropo como:

$$\vec{D} = \epsilon^* \vec{E} \quad [1.22.]$$

$$\vec{B} = \mu^* \vec{H} \quad [1.23.]$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad [1.24.]$$

Los valores de permitividad, ϵ^* , y permeabilidad, μ^* , complejos pueden ser expresados como:

$$\epsilon^* = \epsilon_0 \epsilon_r^* = \epsilon_0 (\epsilon_r' - j\epsilon_r'') \quad [1.25.]$$

$$\mu^* = \mu_0 \mu_r^* = \mu_0 (\mu_r' - j\mu_r'') \quad [1.26.]$$

Donde el valor de la permitividad y la permeabilidad en el vacío son, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m y $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m, respectivamente. Las variables ϵ_r^* y μ_r^* representan los valores relativos de ambos expresadas en función de la parte real e imaginaria. La parte imaginaria expresa el factor de pérdidas que se produce al atenuarse la energía de la onda al atravesar un determinado medio.

1.5.2. Apantallamiento electromagnético.

El aumento en la utilización de sistemas electrónicos en sectores como el militar, el industrial o el comercial ha provocado un aumento de la interferencia de las ondas electromagnéticas en el rango de las microondas (entre 300 MHz y 300 GHz), provocando el mal funcionamiento de los equipos. Por ello, existe la necesidad de desarrollar apantallamientos eficaces frente a la radiación, principalmente en las bandas empleadas en radiocomunicación (señales de radiofrecuencia, entre 2 MHz y 2 GHz) y las bandas X y K (entre 8 y 40 GHz) empleadas en tecnología radar.

La efectividad del apantallamiento electromagnético (*SE, shielding effectiveness*) se refiere al grado de aislamiento de un entorno de las interferencias electromagnéticas, pudiendo expresarse a partir de la razón entre la incidencia y la transmisión de potencia o campo eléctrico (magnético) según la expresión:

$$SE = 20 \cdot \log \left(\frac{P_0}{P_i} \right) = 20 \cdot \log \left(\frac{E_0}{E_i} \right) = 20 \cdot \log \left(\frac{H_0}{H_i} \right) \text{ (dB)} \quad [1.27.]$$

Donde $P_0 (E_0, H_0)$ y $P_1 (E_0, H_0)$ indican la intensidad de la potencia (eléctrica o magnética) de las ondas electromagnéticas incidente y transmitida, respectivamente. De tal manera que la efectividad del apantallamiento se expresa en decibelios (dB) [80,81].

Si el apantallamiento es completamente transparente, es decir, $E_t=E_0$, obtenemos un valor de efectividad de 0 dB. Por otro lado, dependiendo de si el valor obtenido es positivo o negativo, corresponderá con la atenuación o amplificación del apantallamiento respectivamente. Por ejemplo, un valor de efectividad de apantallamiento de -30 dB corresponde a la atenuación en un 99.9% de la radiación electromagnética.

1.5.3. Teoría de apantallamiento electromagnético.

Cuando una onda electromagnética incide sobre una superficie, se pueden presentar dos efectos: puede ser reflejada por la superficie o bien ser transmitida al siguiente medio, sufriendo una atenuación al pasar a través de la pantalla. Las pérdidas por reflexión dependen del tipo de campo y de la incidencia de la onda, por lo que no serán iguales si consideramos la condición de campo cercano y lejano. Además, puede ocurrir que la energía transmitida se refleje múltiples veces en la superficie de blindaje.

Si se considera el caso en que la pantalla esté en campo lejano respecto de la fuente, la efectividad del apantallamiento de ondas planas, en dB, se puede expresar como la suma de las pérdidas por absorción (A), por reflexión (R) y por múltiples reflexiones (B) según la expresión:

$$SE = A + R + B \quad [1.28.]$$

En la Fig. 1.14. se muestra una pantalla formada por dos fronteras donde puede ocurrir la reflexión y transmisión del campo eléctrico y magnético. Con el sufijo “i” se denominan los campos incidentes, con “r” los reflejados y con “t” los transmitidos. Para cada intercara aire-metal, existe una porción de potencia que es reflejada y el resto se transmite, teniendo en cuenta además que una parte puede ser absorbida por la pantalla [82].

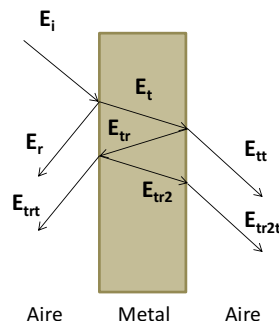


Fig. 1.14. Representación de la reflexión y transmisión del campo eléctrico en un metal.

En el caso de poseer un material con una pantalla óptima, una gran parte del campo incidente, E_i , es reflejado y solo una pequeña porción se transmite, E_t . Por ello, existe en la primera intercara aire-metal una gran pérdida por reflexión, R . La porción transmitida experimenta una pérdida por absorción, A , antes de llegar a la segunda cara metal-aire. Una pequeña porción de este campo transmitido, E_t , se transmite a través de la pantalla al siguiente medio, en este caso aire.

Si las pérdidas de absorción son elevadas, esta porción transmitida determina la efectividad del apantallamiento, es decir, $SE = A+R$. Sin embargo, si la absorción es pequeña, las reflexiones múltiples en la pantalla pueden reducir la efectividad de ésta debido a que aparecen nuevos términos, E_{tr2t} , E_{tr4t} , etc..., que deben añadirse al campo transmitido, E_t [82].

Así pues, si se considera el eje z como dirección de propagación de una onda electromagnética que incide de manera normal a una superficie metálica, es posible escribir las ecuaciones correspondientes al primer y segundo medio de propagación según las siguientes expresiones:

$$\vec{E}_1 = E_{1i} e^{i(\omega t - k_1^* z)} + E_{1r} e^{i(\omega t + k_1^* z)} \quad [1.29.]$$

$$\vec{H}_1 = H_{1i} e^{i(\omega t - k_1^* z)} + H_{1r} e^{i(\omega t + k_1^* z)} \quad [1.30.]$$

$$\vec{E}_2 = E_{2t} e^{i(\omega t - k_2^* z)} \quad [1.31.]$$

$$\vec{H}_2 = H_{2t} e^{i(\omega t - k_2^* z)} \quad [1.32.]$$

Donde k_1^* y k_2^* son el vector de onda de cada medio, E_{1i} es la amplitud del campo eléctrico incidente en el medio 1, E_{2t} es la amplitud del campo eléctrico transmitido en el medio 2, H_{1i} es la amplitud del campo magnético incidente en el medio 1, H_{1r} es la amplitud del campo magnético reflejado en el medio 1 y H_{2t} es la amplitud del campo magnético transmitido en el medio 2.

Cuando una onda electromagnética atraviesa una pantalla su amplitud disminuye de manera exponencial, debido a las corrientes que se inducen en la misma y las pérdidas por efecto Joule que disipan calor en el material [82]. El grado de penetración de las ondas electromagnéticas se puede especificar a partir de la profundidad de penetración nominal (*skin depth*), δ , expresado según la expresión:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}} \quad [1.33.]$$

Siendo f la frecuencia, μ la permeabilidad magnética y σ la conductividad eléctrica. De manera que el grado de penetración disminuye al aumentar la permeabilidad de la pantalla y/o la conductividad, siendo inversamente proporcional al cuadrado de la frecuencia [83].

La profundidad de penetración representa la distancia requerida para que la onda atenúe su amplitud inicial en $1/e$ o cerca del 37%. La radiación electromagnética a altas frecuencias penetra en las regiones próximas de la superficie de un conductor eléctrico. Por ello, al aumentar la profundidad de penetración en un material conductor el campo eléctrico de una onda plana decrece de manera exponencial. Siendo preferible así el empleo de materiales con un grosor igual o inferior al de la profundidad de penetración.

Las pérdidas por absorción, A , pueden expresarse como la ecuación:

$$A = 20 \log (e^{t_s/\delta_s}) = 8.686 \left(\frac{t_s}{\delta_s} \right) \quad [1.34.]$$

donde A se expresa en dB y t_s indica el grosor de la pantalla [80,82].

1.5.4. Materiales empleados para absorción radar.

Los metales son el tipo de materiales empleados de manera habitual en apantallamiento electromagnético (*Electromagnetic Interference Shielding; EMI shielding*). Se caracterizan por ser excelentes conductores de la electricidad y pueden absorber, reflejar y transmitir las interferencias electromagnéticas. A diferencia de estos, los cauchos y los plásticos son no conductores, resultando así transparentes a las EMI, por lo que serán empleados como matrices principalmente. De manera particular, resulta de gran interés la investigación y el desarrollo de materiales compuestos por matrices poliméricas o cerámicas con metales (*Composites*), que permitan su uso como material absorbente radar (Radar Absorbing Material, *RAM*) en el rango de las microondas. Con ellos se pretende reducir de manera significativa la sección radar equivalente (Radar Cross Section, *RCS*). Los parámetros a considerar en este tipo de materiales son el grosor, d , la conductividad, σ , la permitividad dieléctrica, ϵ^* , y la permeabilidad magnética, μ^* .

Entre los materiales empleados habitualmente se encuentran metales en polvo o lámina, metales recubiertos de plásticos, polímeros reforzados con fibras metálicas de tamaño nano y micrométrico, estructuras de aluminio, metalizados de cobre o níquel, ferroeléctricos cerámicos, fibras de carbono, polímeros conductores, etc [83,84].

Los materiales metálicos (aceros, aluminio y cobre) presentan un apantallamiento electromagnético altamente eficaz debido a los valores de conductividad y a la constante dieléctrica que presentan. Sin embargo, poseen diversas limitaciones, como su baja resistencia frente a la corrosión que produce un elevado desgaste superficial, lo que provoca que el tiempo de vida útil de estos materiales sea limitado. Además, los tiempos de procesamiento son muy largos o requieren equipos de fabricación muy caros. Por último, destaca el requerimiento de concentraciones elevadas de las fibras de refuerzo que los forman, lo que los hace muy pesados. Por ello, el empleo de matrices poliméricas reduce estas limitaciones debido a la ligereza, la elevada flexibilidad y resistencia frente a la corrosión que presentan; destacando además la

posibilidad de producirlos mediante métodos convencionales, como la laminación, extrusión o inyección por moldeo, lo que los hace sustancialmente más económicos.

Por otro lado, destaca la mejoría en las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los *Composites* al emplear fibras de carbono o metálicas en lugar de partículas, debido a que la relación de aspecto que los caracteriza modifica sus propiedades dieléctricas. Esto permite obtener elevados valores de la constante dieléctrica para bajas concentraciones del material de relleno [85,86]. Los metales suelen ser empleados en apantallamiento de manera más habitual frente al carbón debido a los elevados valores de conductividad que presentan. Sin embargo, las fibras de carbón resultan ser más atractivas desde el punto de vista de su resistencia frente a la oxidación y estabilidad térmica.

Por otro lado, los *Composites* de matriz polimérica con inclusiones conductoras resultan muy interesantes para el apantallamiento debido a la posibilidad de reducir o eliminar las costuras que se crean por la unión de metales, que suelen ser puntos críticos en la efectividad del apantallamiento. Además, las matrices poliméricas poseen una baja densidad y no interfieren con el apantallamiento al ser aislantes eléctricos, unido a su resistencia frente a la corrosión. Por todo esto los *Composites* poliméricos han sido ampliamente desarrollados empleando como refuerzo nanopartículas metálicas [87,88,89], fibras de acero inoxidable [90], filamentos metálicos de níquel [91] o de aluminio [92], o microhilos metálicos [93,94,95], empleándose también fibras de carbono [86], nanofibras o nanotubos de carbono [96], fibras de carbono formando estructuras de tipo rejilla [97], o grafeno [98,99,100].

Por otro lado, el desarrollo de polímeros conductores [101,102], como la polianilina [103,104] o el polipirrol [105,106], favorece su empleo en sistemas de apantallamiento debido a que no necesitan inclusiones metálicas, destacando además por la estabilidad ambiental que presentan.

Adicionalmente, las matrices cerámicas ferroeléctricas poseen valores de apantallamiento superior al de las matrices poliméricas no conductoras y su producción resulta más económica. Algunos investigadores han desarrollado *Composites* de cemento reforzados con óxidos de grafeno, con los que se obtienen valores de apantallamiento de -46 dB [107], habiendo mostrado también valores de hasta -70 dB mediante la adición de fibras de acero [108]. Dentro de este tipo de matrices, existe igualmente un gran interés por las ferritas hexagonales, estudiándose *nanocomposites* de ferrita y un metal en forma de polvo [109]. En el caso de las ferritas tipo M, se han obtenido anchos de banda de hasta 14 GHz para un nivel de absorción de -10 dB con *Composites* de ferrita de estroncio recubierta de CoNiP [110]. Otros autores han recurrido a la sustitución del ion Sr^{2+} en este mismo tipo de ferritas por La^{3+} , obteniendo valores de absorción de hasta -42dB [111]. Por otro lado, en *nanocomposites* de grafeno y $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ obtenidos por síntesis sol-gel han alcanzado valores de reflectividad de -60dB [112]. También se han estudiado estas propiedades en las ferritas tipo U mediante sustitución de iones [113] o mediante la adición de otros elementos metálicos como CoMn [114] o MnZn[115].

Microhilos magnéticos como material RAM.

En el apartado 1.2.2. se han mostrados las propiedades magnéticas que presentan los microhilos magnéticos, que los hace tan interesantes desde el punto de vista tecnológico. Son numerosos los autores que han mostrado las propiedades de estos materiales a alta frecuencia [94,95,116], que permiten emplearlos en apantallamiento EMI.

Existen así abundantes estudios referentes a *Composites* con microhilos empleados en el campo de absorción de microondas. Estos estudios se basan en la posibilidad de sintonizar la absorción mediante estímulos externos como campos magnéticos aplicados [117,118], tensiones mecánicas [119,120] o variación de temperatura [121]. Por otro lado, pueden modificarse aspectos relativos a los microhilos, como pueden ser su composición, longitud, razón entre el radio del núcleo metálico y del pírex [116], o bien modificando su naturaleza amorfa a través de tratamientos térmicos controlados [122]. E incluso, es posible modificar la respuesta de los *Composites* al disponerlos en forma de multicapas jugando con la orientación de los microhilos en la matriz.

Polímeros conductores como material RAM, Polipirrol.

La mayor parte de los polímeros son aislantes de la electricidad, sin embargo, en 1977 Shirakawa, H., MacDiarmid, A., y Heeger, A. [123,124], observaron cómo al dopar (oxidar parcialmente un polímero) una película de poliacetileno, ésta pasaba de comportarse como un material aislante a conductor, con una conductividad de 10^3 S/m, valor muy superior al que presentan polímeros empleados hasta la fecha. Por ejemplo, el teflón como material aislante posee una conductividad de 10^{-13} S/m, mientras que los materiales semiconductores presentan valores entre 10 y 10^5 S/m, y para materiales conductores como el cobre el valor es de $6 \cdot 10^7$ S/m [125].

Este descubrimiento abrió un nuevo campo de investigación en el estudio de las propiedades químicas y físicas de los polímeros conductores. La capacidad de conducir la electricidad de estos polímeros ligada a la flexibilidad, baja densidad, capacidad de ser modificado superficialmente o la biocompatibilidad que presentan, son las características que hacen a este tipo de materiales tan interesantes desde un punto de vista de las aplicaciones. Destaca su uso en dispositivos electrónicos, fotónicos o biológicos, o para el desarrollo de pantallas para apantallamiento EMI, o también para almacenamiento de energía [101,126,127,128]. Por el avance tecnológico que ha supuesto el desarrollo de los polímeros conductores, Shirakawa, H., MacDiarmid, A., y Heeger, A. recibieron el premio Nobel en Química en el año 2000 [129,130].

Algunos de los polímeros conductores más empleados actualmente son la polianilina, el politiofeno, o el polipirrol, cuya estructura se muestra en la Fig. 1.15. junto con la de otros polímeros conductores.

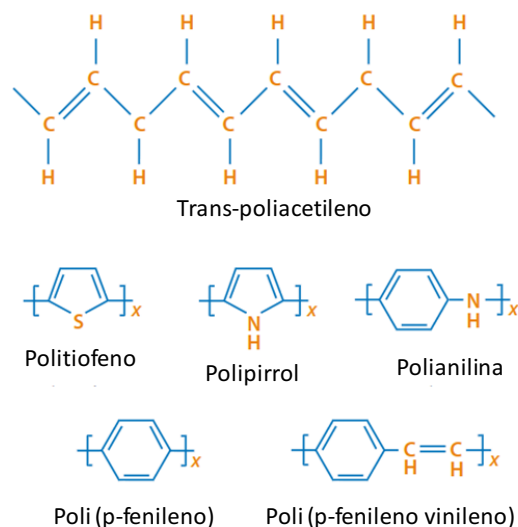


Fig.1.15. Estructura de las cadenas conjugadas de algunos tipos de polímeros conductores [124].

El polipirrol (PPy) posee una conductividad entre 10^2 y $7.5 \cdot 10^3$ S/m [131], esta capacidad de conducir la electricidad sucede en el estado oxidado, el cual favorece la deslocalización de la carga de los pares anión-catión dentro de la cadena polimérica. Además, este polímero conductor destaca por su capacidad para inhibir la corrosión [132,133]. Algunos autores [134,135,136] han empleado este tipo de polímeros para el desarrollo de materiales RAM, consiguiendo observar valores de apantallamiento de entre -20 y -40 dB, para intervalos de frecuencia de entre 8 y 12 GHz.

1.6. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS.

En las últimas tres décadas se han realizado numerosos avances en el procesado de aleaciones amorfas y nanocristalinas magnéticamente blandas debido a su potencial uso en aplicaciones tecnológicas tales como núcleos de transformadores y generadores, refrigeración magnética, dispositivos electrónicos o sistemas de apantallamiento electromagnético. La importancia de las excelentes propiedades que presentan está en la variedad de aleaciones disponibles y la posibilidad de modificar su microestructura de manera sencilla. En base a esto el trabajo realizado en esta tesis se ha centrado en el desarrollo de las propiedades ferromagnéticas blandas de polvo de cintas y microhilos amorfos para su uso en aplicaciones a alta y baja frecuencia.

De manera particular, las pantallas absorbentes de radar son empleadas en el sector militar para recubrir barcos, aviones o plataformas en tierra. Así mismo, son empleadas en el sector civil para recubrir radares de navegación o de meteorología, turbinas eólicas o para mejorar el funcionamiento de equipos electrónicos minimizando las posibles interferencias electromagnéticas. La necesidad de desarrollar materiales con elevadas propiedades como absorbentes de la radiación electromagnética, que sean además ligeros, finos y que posean una

elevada resistencia a la degradación, hace que el desarrollo de materiales compuestos de matrices poliméricas reforzados con fibras metálicas tome especial relevancia.

Por otro lado, el aumento de la demanda de imanes permanentes es esencial para el desarrollo de tecnologías modernas, como dispositivos eléctricos y electrónicos o para el desarrollo de la industria a través de la producción de vehículos eléctricos o turbinas eólicas. El riesgo de abastecimiento es un aspecto preocupante que ha creado la necesidad de fabricar nuevos imanes permanentes sin tierras raras o con un contenido reducido de las mismas. Una posible solución es la fabricación de imanes híbridos constituidos por una fase magnética dura y una blanda acopladas por canje a través de sus intercaras, conocidos como “spring magnets.”

Como método de obtención de las muestras, se empleará la molienda mecánica por ser una técnica de procesado que posibilita el control de la evolución y las propiedades de las muestras de manera continua. Así mismo, se trata de una técnica sencilla, económica y que posibilita la reutilización de restos en procesos de reciclaje y, además, permite la producción de grandes cantidades de material, lo que favorece el escalado industrial del polvo obtenido.

Una vez evaluada la influencia de la variación del tamaño de partícula del polvo de cinta y de microhilo en las propiedades magnéticas y microestructurales que presentan, estos materiales se emplearán como aditivos para desarrollar láminas absorbentes de radar e imanes permanentes libres de tierras raras. Este tipo de imanes permanentes suponen una alternativa al mercado actual, puesto que son fabricados sin tierras raras o elementos químicos, cuya capacidad de producción mundial se encuentra muy limitada.

A la vista de estas motivaciones, los objetivos de la presente tesis doctoral son los siguientes:

- Optimizar el tamaño de partícula de cintas amorfas para obtener muestras con un tamaño de partícula submicrométrico, que mejoren los valores de campo coercitivo y de imanación de saturación en su estado *As-spun*.
- Desarrollar un proceso de cortado de microhilos amorfos para conseguir muestras homogéneas de microhilos con tamaño inferior a 2 mm y así como realizar un análisis de la repercusión que genera una variación en la relación de aspecto de los microhilos sobre sus propiedades magnéticas blandas.
- Estudiar la influencia de la longitud de los microhilos amorfos en las propiedades a alta frecuencia que presentan los *Composites* de matrices poliméricas conductoras y no conductoras reforzadas con microhilos, empleados de manera habitual como pantallas absorbentes de radar.
- Desarrollar imanes permanentes tipo “spring” libres de tierras raras, basados en la mezcla de hexaferrita de estroncio magnéticamente dura con polvo metálico magnéticamente blando que mejore el producto de energía comparado con el de ferritas comerciales.

1.7. CONTENIDO DE ESTA TESIS.

El presente trabajo se ha estructurado de la siguiente manera:

En el capítulo 1 se realiza una introducción a los materiales magnéticos blandos y duros empleados en la tesis, así como a los conceptos de magnetismo necesarios para describir su comportamiento.

En el capítulo 2 se describen las técnicas experimentales empleadas en la tesis. Primero, las técnicas de fabricación empleadas para obtener los materiales magnéticos con los que se ha trabajado, y a continuación, las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis microestructural y magnético de las muestras.

En el capítulo 3 se detallan los procesos de obtención junto con la caracterización magnética y microestructural de polvo de cintas y microhilos amorfos magnéticamente blandos, a partir de la combinación de distintas técnicas de molienda de bolas de alta energía y de tratamientos térmicos realizados en atmósfera controlada. Así mismo, se analiza la influencia de la variación de su microestructura en los valores de campo coercitivo y de imanación de saturación de las muestras.

El capítulo 4 se centra en la mejora de las propiedades como materiales absorbentes de radar (Radar Absorbing Material, RAM) que presentan los *Composites* de matrices poliméricas reforzadas con microhilos magnéticos amorfos anteriormente empleados. Se estudia la influencia de la longitud de los microhilos, o de la conductividad de la matriz polimérica (empleando polímeros conductores como el Polipirrol), en los valores mínimos de Reflectividad, el valor de la frecuencia asociada a dicho mínimo y el ancho de banda. Además, se han validado los resultados experimentales de manera teórica al aplicar la aproximación de medio efectivo de Maxwell Garnett.

En el capítulo 5 se recoge la obtención y caracterización estructural y magnética de materiales híbridos de óxidos de ferrita dura ($SrFe_{12}O_{19}$) y polvo metálico blando (polvo de cinta nanocristalina de las aleaciones $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$), para su uso como imanes permanentes libres de tierras raras. Para la obtención, se han desarrollado distintas técnicas de aleado mecánico y tratamientos térmicos a distintas temperaturas.

En el capítulo 6 se recoge el estudio de la naturaleza de las interacciones presentes en los microcomposites mostrados en el capítulo 5. Así como la reversibilidad magnética frente a campos desimanadores que caracteriza a estos sistemas híbridos libres de tierras raras. El resultado de estos análisis nos da información de su posible uso como imanes permanentes.

Por último, en el capítulo 7 se recogen las principales conclusiones observadas a lo largo de la tesis, así como los futuros trabajos de investigación complementarios al realizado.

1.8. REFERENCIAS

-
- [1] Yoshizawa, Y., Oguma, S., Yamauchi, K. (1988). "New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure" *J. Appl. Phys.* 64, 6044-6046.
 - [2] McHenry, M. E., Willard, M.A., Laughlin, D.E. (1999) "Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets" *Prog. Mater. Sci.* 44, 291-434.
 - [3] Suzuki, K., (2005). "Fe-M-B (M=IVa to VIa metal) Nanocrystalline soft magnetic materials. A review of Alloy Development." In *Properties and applications of nanocrystalline alloys from amorphous precursors*. (Idzikowski, B., Svec, P., Miglierini, M., Eds.). 1:1-14. Kluwer Academic Publisher. The Netherlands.
 - [4] Tumanski, S., (2016). "Handbook of magnetic measurements." CRC Press. Taylor & Francis Group. Boca Raton.
 - [5] Köster, U., Herold, U., (1981). "Crystallization of metallic glasses." In *Glassy Metals I.: Ionic structure, electronic transport and crystallization*. (Güntherodt, H.-J., Beck, H., Eds.) Springer-Verlag, Berlin.
 - [6] Greer, A.L., (1982). "Crystallization kinetics of Fe₈₀B₂₀ glass". *Acta Metall.* 30, 171-192.
 - [7] Cahn, R.W., Greer, A.L., (1996). "Chapter 19. Metastable states of alloys." In *Physical Metallurgy. Volume I*. (Cahn, R.W., Haasen, P., Eds). 4^a ed. Elsevier Science B.V., Amsterdam.
 - [8] Alben, R., Becker, J.J., (1978) "Random anisotropy in amorphous ferromagnets." *J. Appl. Phys.* 49, 1653-1658.
 - [9] Herzer, G. (1990) "Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets." *IEEE Trans. on Magnetics* 26, 1397-1402.
 - [10] Suzuki, K., Kataoka, N., Inoue, A., Makino, A. and Masumoto, T. (1990) "High saturation magnetization and soft magnetic properties of bcc Fe-Zr-B alloys with ultrafine grain structure." *Mater. Trans. JIM* 31, 743-746.
 - [11] Suzuki, K., Makino, A., Inoue, A. and Masumoto, T. (1991) Soft magnetic properties of nanocrystalline bcc Fe-Zr-B and Fe-M-B-Cu (M = transition metal) alloys with high saturation magnetization, *J. Appl. Phys.* 70, 6232-6237.
 - [12] Iwanabe, H., Lu, B., McHenry, M.E., Laughlin, D.E., (1999). "Thermal stability of the nanocrystalline Fe-Co-Hf-B-Cu alloys." *J. Appl. Phys.* 85, 4424-4426.
 - [13] Herzer, G., (1997). "Chapter 13. Nanocrystalline soft magnetic alloys." In *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 10, (Buschow, K.H.J., ed.). 415-462. Elsevier Science B.V., Amsterdam.

-
- [14] Hono, K., Li, J.-L., Ueki, Y., Inoue, A., Sakurai, T., (1993). "Atom probe study of the crystallization process of an $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ amorphous alloy." *Appl. Surf. Sci.* 67, 398-406.
- [15] Yavari, A.R., Drbohlav, O., (1995). "Thermodynamics and kinetics of nanostructure formation in soft-magnetic nanocrystalline alloys. (Overview)." *Mater. Trans. JIM* Vol. 36, n°7, 896-902.
- [16] Gleiter, H., (1989). "Nanocrystalline materials." *Prog. Mater. Sci.* 33, 223-315.
- [17] Hernando, A., Vázquez, M., Barandiaran, J.M. (1988). "Metallic glasses and sensing applications." *J. Phys. E (Sci. Instrum.)* 21 (12), 1129-1139.
- [18] Hasegawa, R., (2001). "Applications of amorphous magnetic alloys in electronic devices." *J. Non-Cryst. Solids* 287, 405-412.
- [19] Hasegawa, R., (2003). "Design and fabrication of new soft magnetic materials." *J. Non-Cryst. Solids* 329, 1-7.
- [20] Grimes, C.A., Ong, K.G., Loiselle, K., Stoyanov, P.G., Kouzoudis, D., Liu, Y., Tong, C., Tefiku, F., (1999). "Magnetoelastic sensors for remote query environmental monitoring." *Smart Mater. Struct.* 8, 639-646.
- [21] Tejedor, M., Hernando, B., Sánchez, M.L., Prida, V.M., Vázquez, M., (2000). "Magneto-impedance effect in amorphous ribbons for stress sensor applications." *Sens. Actuators A* 81, 98-101.
- [22] Chiriac, H., Lupu, N., Lostun, M., Ababei, G., Grigoras, M., Danceanu, C., (2014). "Low Tc Fe-Cr-Nb-B glassy submicron powders for hyperthermia applications." *J. Appl. Phys.* 115, 1-4.
- [23] Franco, V., Blázquez, J.S., Ingale, B., Conde, A., (2012). "The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: Materials and Models." *Annu. Rev. Mater. Res.* 42, 305-342.
- [24] Xing, X., Lou, J., Yang, G.M., Obi, O., Driscoll, C., Sun, N.X., (2009). "Wideband vibration energy harvester with high permeability magnetic material." *Appl. Phys. Lett.* 95, 134103. 1-3.
- [25] Chiriac, H., Tibu, M., Lupu, N., Skorvanek, I., Óvári, R.-A. (2014). "Nanocrystalline ribbons for energy harvesting applications." *J. Appl. Phys.* 115, 17A320. 1-3.
- [26] Vázquez, M., Hernando, A. (1996). "A soft magnetic wire for sensor applications." *J. Phys. D: Appl. Phys.* 29, 939-949.
- [27] Vazquez, M., Hernando, A., (1996). "A soft magnetic wire for sensor applications." *J. Phys. D: Appl. Phys.* 29, 939-949.

- [28] Chiriac, H., Óvári, T.A., (1996). "Amorphous glass-covered magnetic wires: preparation, properties, applications." *Prog. Mater. Sci.* 40, 333-407.
- [29] Arcas, J., Gómez-Polo, C., Zhukov, A., Vázquez, M., Larin, V., Hernando, A. (1996). "Magnetic properties of amorphous and devitrified FeSiBCuNb glass-coated microwires." *Nanostruct. Mater.* 7, 823-834.
- [30] Larin, V.S., Torcunov, A.V., Zhukov, A., González, J., Vázquez, M., Panina, L. (2002). "Preparation and properties of glass-coated microwires." *J. Magn. Magn. Mater.* 249, 39-45.
- [31] Marín, P., Hernando, A. (2005). "Magnetic microwires: fabrication, magnetic properties and applications" In *Concise encyclopedia of magnetic and superconducting materials*, 2^a ed.; (Buschow, K.H.J., ed.) 511-519, Elsevier, Amsterdam. Holanda.
- [32] Vázquez, M. (2007). "Advanced Magnetic Microwires" In *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. (Kronmüller, H. and Parkin, S., Eds.) Volume 4: *Novel Materials*. John Wiley & Sons, New York.
- [33] Gorriti, A.G., Marín, P., Cortina, D., Hernando, A. (2010) "Microwave attenuation with composite of cooper microwires." *J. Magn. Magn. Mater.* 322. 1505-1510.
- [34] Qin, F., Peng, H-X. (2013). "Ferromagnetic microwires enabled multifunctional composite materials." *Prog. Mater. Sci.* 58, 183-259.
- [35] Marín, P., Marcos, M., Hernando, A., (2010). "High magnetomechanical coupling on magnetic microwire for sensors with biological applications." *Appl. Phys. Lett.* 96, 262512, 1-3.
- [36] Herrero-Gómez, C, Aragón, A.M., Hernando-Rydings, M., Marín, P., Hernando, A. (2014). "Stress and field contactless sensor based on the scattering of electromagnetic waves by a single ferromagnetic microwire" *Appl. Phys. Lett.* 105, 092405, 1-4.
- [37] Aragón, A.M., Hernando-Rydings, M., Hernando, A., Marín, P., (2015). "Liquid pressure wireless sensor based on magnetostrictive microwires for applications in cardiovascular localized diagnostic." *AIP Adv.* 5, 087132, 1-7.
- [38] Hernando-Rydings, M., Marín, P., Aragón, A.M., Bravo, E., Lopez-Dominguez, V., Martínez, I., Fernández, C., Bilbao, A., Serrano, F.J., Vega, R., Hernando, A. (2016). "Development of a telemetric system for postoperative follow-up of vascular surgery procedures: In vitro model." *J. Am. Heart Assoc.* 5, 7. 1-12.
- [39] Vázquez, M., Knobel, M., Sánchez, M.L., Valenzuela, R., Zhukov, A.P. (1997). "Giant magnetoimpedance effect in soft magnetic wires for sensor applications." *Sens. Actuators A.* 59, 20-29.

-
- [40] Zhukova, Z., Chiznik, A., Zhukov, A., Torcunov, A., Larin, V., González, J., (2002). "Optimization of giant magnetoimpedance in Co-rich amorphous microwires." *IEEE Trans. on Magnetics* 38, 3092-3092.
- [41] Herzer, G., Vazquez, M., Knobel, M., Zhukov, Z., Reininger, T., Davies, H.A., Grössinger, R., Sanchez LI, J.L. (2005). "Round table discussion: present and future applications of nanocrystalline magnetic materials." *J. Magn. Magn. Mater.* 294, 252-266.
- [42] Velayos, S. (2008): "Introducción al Magnetismo." Editorial Complutense, S.A., Madrid. España.
- [43] Cullity, B.D., Graham, C.D., (2009). "Introduction to magnetic materials." 2^a ed. John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, EEUU.
- [44] Kronmüller, H., (1987). "Theory of nucleation fields in inhomogeneous ferromagnets." *Phys. Status Solidi (b)* 144, 385-396.
- [45] Brown, W, F., (1945). "Virtues and weaknesses of the domain concept" *Rev. Mod. Phys.* 17, 15-19.
- [46] Aharoni, A., (1962). "Theoretical search for domain nucleation." *Rev. Mod. Phys.* 34, 227-238.
- [47] Kronmüller, H. (2007). "General micromagnetic theory." In *Handbook of magnetism and advanced magnetic materials. Fundamental and Theory. Vol 1.* (Kronmüller, H., Parkin, S., eds.) 677-715. Wiley. New York. EEUU.
- [48] Jimenez-Villacorta, F., Lewis, L. H. "Advanced permanent magnetic materials." In *Nanomagnetism.* (Gonzalez Estevez, J.M., ed.) 7. 1-30. One Central Press. Manchester. UK.
- [49] Goll, D. (2007). "Micromagnetism-Microstructure relations and the hysteresis loop" In *Handbook of magnetism and advanced magnetic materials. Fundamental and Theory. Vol 1.* (Kronmüller, H., Parkin, S., eds.) 993-1028. Wiley. New York. EEUU.
- [50] Schrefl, T., Fidler, J., Kronmüller, H. (1994). "Remanence and coercivity in isotropic nanocrystalline permanent magnets" *Phys. Rev. B* 49, 6100-6110.
- [51] Stoner, E.C., Wohlfarth, E.P. (1948). "A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys." *Philos. Trans. Roy. Soc.* 240. 599-642.
- [52] Kneller, E.F. and Hawig, R. (1991). "The Exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets" *IEEE Trans. on Magnetics.* 27, 3588-3600.
- [53] Fullerton, E.E., Jiang, J.S., Grimsditch, M., Sowers, C.H., Bader, S.D., (1998). "Exchanged-spring behavior in epitaxial hard/soft magnetic bilayers." *Phys. Rev. B* 58, 12193-12200.

-
-
- [54] Hadjipanayis, G.C., (1999). "Nanophase hard magnets." *J. Magn. Magn. Mater.* 200, 373-391.
- [55] Jiang, J.S., Pearson, J.E., Liu, Z.Y., Kabius, B., Trasobares, S., Miller, D.J., Bader, S.D., Lee, D.R., Haskel, D., Srajer, G., Liu, J.P., (2004). "Improving exchanged-spring nanocomposite permanent magnets." *Appl. Phys. Lett.* 85, 5293-5295.
- [56] Radmanesh, M.A., Seyyed Ebrahimi, S.A. (2012) "Synthesis and magnetic properties of hard/soft $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocomposite magnets" *J. Magn. Magn. Mater.* 324, 3094–3098.
- [57] Meng, X., Liu, T., Yu, L., Jin, K., Xu, S., (2015). "Nanocrystalline $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ composite fibers with enhanced exchange coupling behavior." *RSC Adv.* 5, 48005-48011.
- [58] Coey, J.M.D. (2002). "Permanent magnet applications." *J. Magn. Magn. Mater.* 248, 441-456.
- [59] Chu, S., Majumdar, A. (2012). "Opportunities and challenges for a sustainable energy future." *Nature* 488, 294-303.
- [60] Hernando, A., (2003). "Imanes hoy." *Revista Real Academia de Ciencias Exactas Físicas y Naturales.* 97, 289-302.
- [61] Went, J.J., Rathenau, G.W., Gorter, E.W., van Oosterhout, G.W. (1952). "Hexagonal iron-oxide compounds as permanent-magnet materials." *Phys. Rev.* 86, 424-425.
- [62] Coey, J.M.D., (2014). "New permanent magnets; manganese compounds." *J. Phys. Condens. Matter* 26. 064211. 1-6.
- [63] Sugimoto, M., (1999). "The past, present, and future of ferrites." *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 269-280.
- [64] Lewis, L.H., Jiménez-Villacorta, F., (2013). "Perspectives on permanent magnetic materials for energy conversion and power generation." *Metall. Mat. Trans. A* 44, 2-20.
- [65] Gutfleisch, O., Willard, M.A., Brück, E., Chen, C.H., Sankar, S.G., Ping Liu, J. (2011). "Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient." *Adv Mater.* 23, 821-842.
- [66] Informe "Critical Raw Materials" de la UE, Mayo 2014.
- [67] U.S. Department of Energy, Critical Materials Strategy (Washington, DC: U.S. Department of Energy, 2011), http://energy.gov/sites/prod/files/DOE_CMS2011_FINAL_Full.pdf.
- [68] Kneller, E.F. and Hawig, R. (1991). "The Exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets" *IEEE Trans. on Magnetics* 27, 3588-3600.

-
- [69] Coey, J.M.D. (2010): "Magnetism and Magnetic Materials". Cambridge University Press.
- [70] Gutfleisch, O. (2000). "Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes." *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 33. R157-R172.
- [71] Pullar, R.C., (2012). "Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics." *Prog. Mater. Sci.* 57, 1191-1334.
- [72] Avner, S.H., (1974). "Introduction to Physical Metallurgy." 2^a Ed. McGraw Hill, New York, EEUU.
- [73] Rathenau, G.W., (1953). "Saturation and magnetization of hexagonal iron oxide compounds." *Rev. Mod. Phys.* 25, 297-301.
- [74] Collomb, A., B. Lambert Andron, B., Boucherle, J.X., Samaras, D., (1986) "Crystal structure and cobalt location in the W-type hexagonal ferrite [Ba] CO₂-W" *Phys. Status Solidi (a)* 96, 385-395.
- [75] Lechevallier, L., J.M.L. Breton, J.F. Wang, I.R. Harris. (2004). "Structural analysis of hydrothermally synthesized Sr_{1-x}Sm_xFe₁₂O₁₉ hexagonal ferrites" *J. Magn. Magn. Mater.* 269, 192-196.
- [76] Smith, J., Wijn, H.P.J. (1959). "Ferrites." Philips Technical Library. Eindhoven. Holland.
- [77] Obradors, X., Solans, X., Collomb, A., Samaras, D., Rodríguez, J., Pernet, M., Font-Altaba, M. (1988). "Crystal structure of strontium hexaferrite SrFe₁₂O₁₉." *J. Solid State Chem.* 72, 218-224.
- [78] McCurrie, R.A., (1994) "Ferromagnetic materials structure and properties." Academic Press. San Diego, California, EEUU.
- [78] Pieper, M., W., Morel, A., Kools, F., (2002) "NMR analysis of La+Co doped M-type ferrites." *J. Magn. Magn. Mater.* 242-245, 1408-1410
- [79] Feynman, R.P., Leighton, L.B. Sands, M. (1964). "The Feynman Lectures on Physics", Vol 2. Addison-Wesley Publishing Company. California Institute of Technology. EEUU.
- [80] Hemming, L.H. (1992) "Architectural electromagnetic shielding handbook: A design and specification guide." Wiley-IEEE Press. New York, EEUU.
- [81] Pratap, A., Mishra, M., Dhawan, S.K., "Conducting multiphase magnetic nanocomposites for microwave shielding application." In *Nanomagnetism*. (Gonzalez Estevez, J.M., ed.) 10. 1-32. One Central Press. Manchester. UK.
- [82] Gooch, J.W., Daher, J.K., (2007). "Electromagnetic Shielding and Corrosion Protection for Aerospace Vehicles." Springer Science. New York, EEUU.

- [83] Chung, D.D.L. (2000). "Materials for electromagnetic interference shielding." *J. Mater. Eng. Perform.* 9, 350-354.
- [84] Geetha, S., Kumar, K.K.S., Rao, C.R.K., Vijayan, M., Trivedi, D.C. (2009). "EMI shielding: methods and materials – a review." *J. App. Polym. Sci.* 112, 2073-2086.
- [85] Meier, U. (1995) "Strengthening of structures using carbon fibre/epoxy composites." *Const. Build. Mat.* 9, 341-351.
- [86] Chung, D.D.L. (2001). "Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials." *Carbon* 39, 279-285.
- [87] Jalali, M., Dauterstedt, S., Michaud, A., Wuthrich, R., (2011). "Electromagnetic shielding of polymer-matrix composites with metallic nanoparticles." *Composites Part B* 42, 1420-1426.
- [88] Arranz-Andrés, J., Pulido-González, N., Marín, P., Aragón, A.M., Cerrada, M.L., (2013). "Electromagnetic shielding features in lightweight PVDF-Aluminium based nanocomposites." *Prog. Electromag. Res. B*, 48, 175-196.
- [89] Xu, F., Ma, L., Huo, Q., Gan, M., Tang, J. (2015). "Microwave absorbing properties and structural design of microwave absorbers based on polyaniline and polyaniline/magnetite composites." *J. Magn. Magn. Mater.* 374, 311-316.
- [90] Ameli, A., Nofar, M., Wang, S., Park, C.B. (2014). "Lightweight polypropylene/stainless-steel fiber composite foams with low percolation for efficient electromagnetic interference shielding." *ACS. Appl. Mater. Interfaces.* 6, 11091-11100.
- [91] Shui, X., Chung, D.D.L. (1997). "Nickel filament polymer-matrix composites with low surface impedance and high electromagnetic interference shielding effectiveness." *J. Electron. Mater.* 26, 928-934.
- [92] Arranz-Andrés, J., Pulido-González, N., Marín, P., Aragón, A.M., Cerrada, M.L., (2013). "Electromagnetic shielding features in lightweight PVDF-Aluminium based nanocomposites." *Prog. Electromag. Res. B* 28, 175-196.
- [93] García-Miquel, H., Esbrí, M., Andrés, J.M., García, J.M., García-Beneytez J.J., Vázquez, M., (2001). "Power absorption and ferromagnetic resonance in Co-rich metallic glasses." *IEEE Trans. on Magnetism* 37, 561-564.
- [94] Marín, P., Cortina, D., Hernando, A., (2005) "High-frequency behavior of amorphous microwires and its applications." *J. Magn. Magn. Mater.* 290-291, 1597-1600.
- [95] Gorriti, A.G., Marín, P., Cortina, D., Hernando, A. (2010) "Microwave attenuation with composite of copper microwires." *J. Magn. Magn. Mater.* 322, 1505-1510.

-
- [96] Al-Saleh, M.H., Sundararaj, U. (2009). "Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites." *Carbon* 47, 1738-1746.
- [97] Zhang, J., Xiao, P., Zhou, W., Hong, W., Luo, H. (2015). "Preparation and microwave absorbing properties of carbon fibers epoxy composites with grid structure." *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26. 651-658.
- [98] Hong, S.K., Kim, K.Y., Kim, T.Y., Kim, J.H., Park, S.W., Kim, J.H., Cho, B.J. (2012). "Electromagnetic interference shielding effectiveness of nanolayers graphene." *Nanotechnology*. 23-45-1-5.
- [99] Liang, J., Wang, Y., Ma, Y., Liu, Z., Cai, J., Zhang, C., Gao, H., Chen Y., (2009) "Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites." *Carbon* 47. 922-925.
- [100] Zhang, L., Yu, X., Hu, H., Li, Y., Wu, M., Wang, Z., Li, G., Sun, Z., Chen, C. (2014) "Facile synthesis of iron oxides/reduced graphene oxide composites: application for electromagnetic wave absorption at high temperature." *Sci. Rep.* 5. 9298. 1-9.
- [101] Colaneri, N.F., Shacklette, L.W. (1992) "EMI shielding measurements of conductive polymers blends." *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 41, 291-297.
- [102] Fox, R.T., Wani, V., Howard K. E., Bogle, A., Kempel, L. (2008). "Conductive polymer composite materials and their utility in electromagnetic shielding applications." *J. App. Polym. Sci.* 107, 2558-2566.
- [103] Lee, C.Y., Song, H.G., Jang, K.S., Oh, E.J., Epstein, A.J., Joo, J. (1999). "Electromagnetic interference shielding efficiency of polyaniline mixtures and multilayers films." *Synth. Met.* 102, 1346-1349.
- [104] Kim, B.R., Lee, H.K., Kim, E., Lee, S-H., (2010). "Intrinsic electromagnetic radiation shielding/absorbing characteristics of polyaniline-coated transparent thin films." *Synth. Met.* 160. 1838-1842.
- [105] Truong, V.T., Riddell, S.Z., Muscat, R.F. (1998). "Polypyrrole based microwave absorbers." *J. Mater. Sci.* 33, 4971-4976.
- [106] Marchant, S., Jones, F.R., Wong, T.P.C., Wright, P.V. (1998) "Free-space microwave characteristics of polypyrrole coated glass fibre." *Synth. Met.* 96. 35-41.
- [107] Singh, A.P., Mishra, M., Chandra, A., Dhawan, S.K., (2011). "Graphene oxide/ferrofluid/cement composites for electromagnetic interference shielding application." *Nanotechnology* 22, 1-9.
- [108] Wen, S., Chung, D.D.L., (2004). "Electromagnetic interference shielding reaching 70dB in steel fiber cement." *Cement and Concrete Research.* 34. 329-332.

-
- [109] Idris, F.M., Hashim, M., Abbas, Z., Ismail, I., Nazlan, R., Ibrahim, I.R. (2016). “Recent developments of smart electromagnetic absorbers based polymer-composites at gigahertz frequencies.” *J. Magn. Magn. Mater.* 405, 197-208.
- [110] Pan, X., Mu, G., Shen, H., Gu, M. (2007). “Preparation and microwave absorption properties of electroless Co-Ni-P coated strontium ferrite powder.” *Appl. Surf. Sci.* 253, 4119-4122.
- [111] Chen, N., Yang, K., Gu, M. (2010). “Microwave absorption properties of La-substituted M-type strontium ferrites.” *J. Alloy. Compd.* 490, 609-612.
- [112] Durmus, Z., Durmus, A., Kavas, H., (2015) “Synthesis and characterization of structural and magnetic properties of graphene/hard ferrite nanocomposites as microwave-absorbing material.” *J. Mater. Sci.* 50, 1201-1213.
- [113] Meena, R.S., Bhattacharya, S., Chatterjee, R., (2010) “Complex permittivity, permeability and wide band microwave absorbing property of La^{3+} substituted U-type hexaferrite.” *J. Magn. Magn. Mater.* 322, 1923-1928.
- [114] Meena, R.S., Bhattacharya, S., Chatterjee, R., (2010) “Complex permittivity, permeability and microwave absorbing studies of $(\text{Co}_2\text{-xMn}_x)$ U-type hexaferrite for X-band (8.2–12.4 GHz) frequencies.” *Mat. Sci. Eng. B* 171, 133-138.
- [115] Meena, R.S., Bhattacharya, S., Chatterjee, R., (2010) “Complex permittivity, permeability and microwave absorbing properties of $(\text{Mn}_2\text{-xZn}_x)$ U-type hexaferrite.” *J. Magn. Magn. Mater.* 322, 2908-2914.
- [116] Vázquez, M., Adenot-Engelvin, A-L., (2009). “Glass-coated amorphous ferromagnetic microwires at microwave frequencies.” *J. Magn. Magn. Mater.* 321, 2066-2073.
- [117] Makhnovskiy, D.P., Panina, L.V., (2003). “Field dependent permittivity of composite materials containing ferromagnetic microwires.” *J. Appl. Phys.* 93, 4120-4129.
- [118] Qin, F.X., Peng, H.X., Panina, L.V., Ipatov, M., Zhukova, V., Zhucov, A., Gonzalez, J., (2011). “Smart composites with short ferromagnetic microwires for microwave applications.” *IEEE Trans. on Magnetics* 47, 4481-4484.
- [119] Makhnovskiy, D.P., Panina, L.V., García, C., Zhukov, A.P., Gonzalez, J. (2006). “Experimental demonstration of tunable scattering spectra at microwave frequencies in composite media containing CoFeCrSiB glass-coated amorphous ferromagnetic wires and comparison with theory.” *Phys. Rev. B* 74, 064205.
- [120] Qin, F.X., Peng, H.X., (2010). “Macro-composites containing ferromagnetic microwires for structural health monitoring.” *Nano Communication Networks*. 1, 126-130.

-
- [121] Zhukov, A., Zhukova, V., Gonzalez, J., Panina, L., Blanco, J.M., (2008). "Development of stress and temperature microwires for the sensor applications and tuneable composite materials." *Adv. Sci. Tech.* 54, 180-186.
- [122] Qin, F.X., Quéré, Y., Brosseau, C., Wang, H., Liu, J.S., (2013). "Two-peak feature of the permittivity spectra of ferromagnetic microwire/rubber composites." *Appl. Phys. Lett.* 102, 122903. 1-4.
- [123] Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.J., (1977). "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x." *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 16, 578-580.
- [124] Shirakawa, H., MacDiarmid, A., Heeger, A., (2003). "Twenty-five years of conducting polymers." *Chem. Commun.* 2, 4.
- [125] Blitz, J., (2012). "Electrical and magnetic methods of non-destructive testing" Springer Science & Business Media. Glasgow.
- [126] Cao, Y., Yu, Gang, Heeger, A.J., (1999). "Efficient, low operating voltage polymer light-emitting diodes with aluminum as the cathode material." *Synth. Met.* 102, 881-884.
- [127] Lu, W., Fadeev, A.G., Qi, B., Smela, E., Mattes, B.R. (2002). "Use of ionic liquids for π -conjugated polymer electrochemical devices." *Science*, 9, Vol. 297, n°5583, 983-987.
- [128] Balint, R., Cassidy, N.J., Cartmell, S.H., (2014). "Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering." *Acta Biomater.* 10, 2341-2353.
- [129] Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.J., (1977). "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x." *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 16, 578-580.
- [130] MacDiarmid, A., (1977). "Polyaniline and polypyrrole: where are we headed?" *Synth. Met.* 84, 27-34.
- [131] Dai, L., (2004). "Conducting polymers." In *Macromolecules for smart devices from materials synthesis to device applications. From materials synthesis to device applications.* 41-80. Springer. London.
- [132] Herrasti, P., Ocón, P., (2001). "Polypyrrole layers for Steel protection." *Appl. Surf. Sci.* 172, 276-284.
- [133] Herrasti, P., Díaz, L., Ocón, P., Ibáñez, A., Fatas, E., (2004). "Electrochemical and mechanical properties of polypyrrole coatings on steel." *Electrochim. Acta* 49, 3693-3699.
- [134] Colaneri, N.F., Shacklette, L., (1992). "EMI shielding measurements of conductive polymer blends." *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 41, 291-297.

[135] Joo, J., Epstein, A.J., (1994). "Electromagnetic radiation shielding by intrinsically conducting polymers." *Appl. Phys. Lett.* 65, 2278-2280.

[136] Kaynak, A., Unsworth, J., Clout, R., Mohan, A.S., Beard, G., (1994). "A study of microwave transmission, reflection, absorption, and shielding effectiveness of conducting polypyrrole films." *J. Appl. Polym. Sci.* 54, 269-278.

Capítulo 2.

Técnicas Experimentales

2.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se describen las técnicas experimentales empleadas en el desarrollo de esta tesis. Se divide en dos partes, en la primera se describen las técnicas de fabricación empleadas para obtener los materiales magnéticos con los que se trabajará. La segunda parte se centra en las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis magnético y microestructural de las muestras.

Inicialmente, se describen los principales procesos de fabricación por enfriamiento ultrarrápido de los materiales magnéticos amorfos examinados. Estos procesos se diferencian en la forma del producto fabricado: cintas producidas mediante técnica de rueda fría o “Melt-spinning” y microhilos obtenidos mediante la técnica de Taylor [1], consistente en una modificación de la técnica de enfriamiento ultrarrápido. A continuación, se describen los procesos de aleado mecánico utilizados para modificar la estructura y propiedades magnéticas de los materiales de partida. Se explican en detalle las técnicas de molienda mecánica de bolas de alta energía y de crio-molienda.

Por último, se presentan los métodos empleadas para caracterizar los materiales magnéticos estudiados, realizando una caracterización microestructural del tamaño y morfología de partícula mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). El análisis composicional y el carácter amorfo o cristalino de las muestras y su tamaño de cristal, se ha verificado comprobando los picos en el patrón de difracción de rayos X (DRX). Así mismo, se estudia la cinética de cristalización en materiales magnéticamente blandos para analizar las transformaciones de fase que tienen lugar en las muestras mediante difractometría diferencial de barrido (DCD). Adicionalmente, se realiza una caracterización magnética en baja frecuencia mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM) y una caracterización electromagnética a alta frecuencia haciendo uso de un analizador vectorial.

En todas las técnicas de caracterización se detallan las características y fundamentos teóricos de los dispositivos utilizados.

2.2. TÉCNICAS DE FABRICACIÓN DE MATERIALES MAGNÉTICOS.

2.2.1. Procesos de enfriamiento ultrarrápido

El primer paso en el proceso para obtener las muestras mediante técnicas de enfriamiento ultrarrápido, es preparar la aleación policristalina con la composición deseada, denominando a esta “aleación madre”. Para ello, se funden las proporciones adecuadas de los elementos en un horno de inducción en atmósfera inerte, con objeto de evitar la oxidación. Para conseguir una buena homogeneización de los mismos se suele realizar la fundición dos o tres veces.

En esta tesis se ha trabajado con dos tipos diferentes de materiales amorfos: cinta y microhilo como se describe a continuación.

2.2.1.1. Cintas

Las cintas amorfas se obtienen mediante el método de fabricación conocido como técnica de rueda fría o “*Melt Spinning*” [2]. Este proceso consiste en calentar la aleación (aleación madre) que se encuentra en un crisol hasta alcanzar su temperatura de fusión, utilizando para ello un horno de inducción. Una vez fundido el material, se vierte sobre el perfil de una rueda metálica de cobre que gira a gran velocidad. Como resultado del contacto con la rueda, la aleación se enfría por debajo de la temperatura de vitrificación y solidifica en un tiempo tan corto que sus materiales no tienen tiempo de ordenarse en una estructura cristalina, y en consecuencia queda transformada en un material amorfo. En la Fig. 2.1. se muestra un esquema del proceso de fabricación y la cinta obtenida.

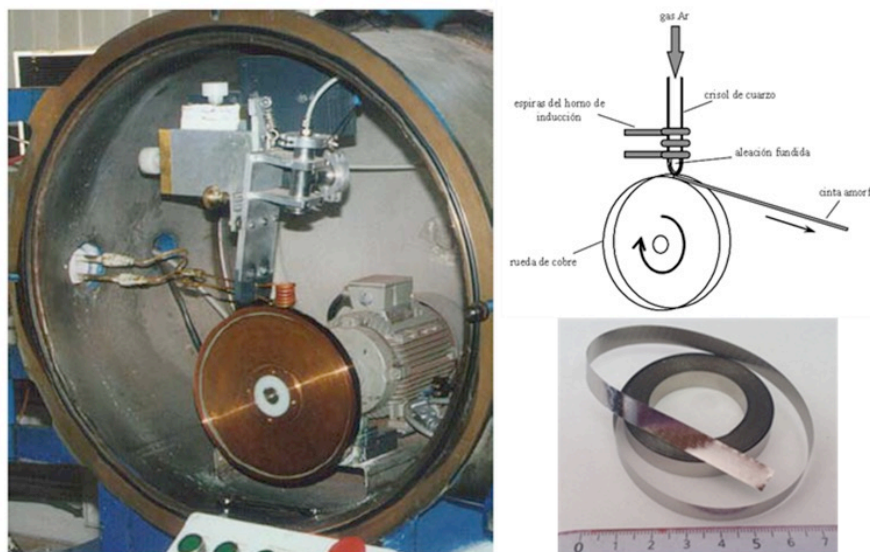


Fig. 2.1. Máquina y esquema del proceso de enfriamiento ultrarrápido para fabricar cintas (Instituto de Magnetismo Aplicado, UCM) y detalle de una cinta de $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$.

Los parámetros que determinan las dimensiones y grado de amorficidad de la cinta son los siguientes: diámetro del orificio del crisol, distancia crisol-rueda, velocidad de la rueda, velocidad de expulsión de la aleación y temperatura del líquido antes de ser expulsada. Mediante este tipo de técnica es posible alcanzar velocidades de enfriamiento del orden de 10^6 K/s.

Descripción de las muestras fabricadas.

Mediante la técnica de enfriamiento ultrarrápido se han fabricado cintas de las aleaciones $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$.

2.2.1.2. Microhilos

Los microhilos magnéticos son filamentos compuestos por un núcleo metálico magnético amorfo y una corteza de vidrio pírex. La composición de este vidrio es la siguiente: 80% de SiO_2 , 12.3% de B_2O_3 , 5.3 % Na_2O , 2.1% de Al_2O_3 y 0.3% de CaO . [3].

El diámetro total es de hasta 100 μm . En la Fig. 2.2. se observa una imagen de SEM de un microhilo magnético en la que se aprecia la cubierta de pírex y el núcleo metálico.

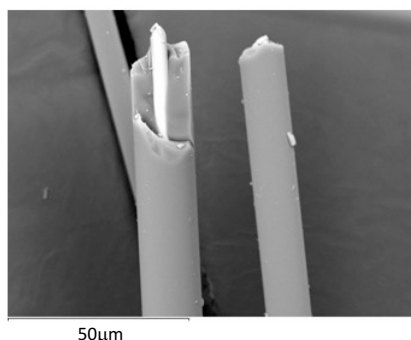


Fig. 2.2. Imagen de obtenida mediante SEM de unos microhilos magnéticos amorfos.

Los microhilos magnéticos cubiertos por una capa de vidrio se obtienen por un método mejorado del enfriamiento ultrarrápido, siguiendo la técnica de Taylor [1]. En 1957, Ulitovsky mejoró el método al conseguir producir microhilos cubiertos de vidrio con un diámetro del núcleo de hasta 1 μm [4]. Esta técnica es la empleada actualmente como método de fabricación de microhilos, denominada método modificado de *Taylor-Ulitovsky*. El proceso de fabricación se representa esquemáticamente en la Fig. 2.3.

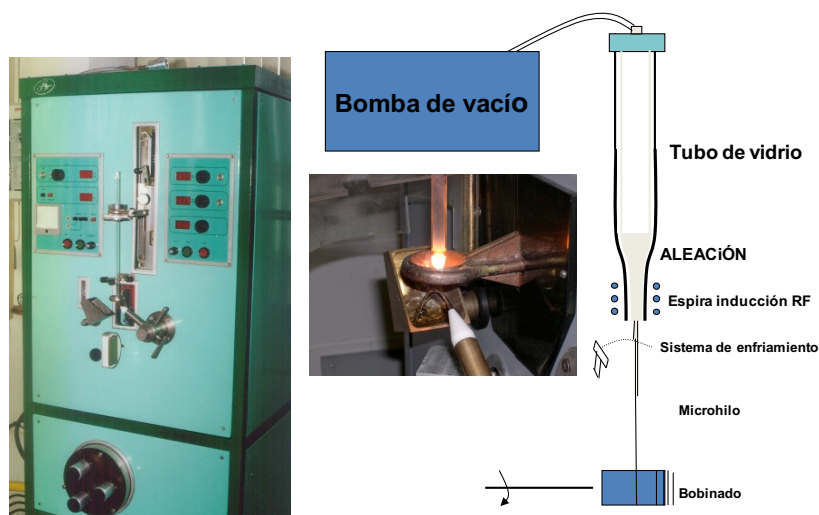


Fig. 2.3. Máquina [5] y detalle de la fabricación de microhilos mediante el método modificado de *Taylor-Ulitovsky*.

La técnica consiste en el estiramiento de un capilar de vidrio dentro del cual se encuentra la aleación metálica. La aleación es calentada, al paso por una bobina inductora, hasta su temperatura de fusión. Así el vidrio se reblandece y permite el estiramiento de la muestra.

Mediante esta técnica de enfriamiento ultrarrápido se obtienen muestras amorfas. Pero esto da lugar a un estado térmico no lineal que propicia la aparición de tensiones termoelásticas. Aparecen tensiones adicionales debido a que se solidifican dos materiales distintos (vidrio y metal) con coeficientes de dilatación térmica diferentes. Y por último, debido a la tensión mecánica del proceso de enrollado del microhilo en una bobina, se producirá una tensión axial adicional.

Para prevenir la oxidación del metal dentro del tubo de pírex, se mantiene un nivel de vacío de entre 50–200 Pa de atmósfera inerte. Si durante el proceso de fabricación no se mantiene bien el nivel de vacío aparecerán defectos en el núcleo metálico del microhilo de aleación $Fe_{75}Si_5B_{10}$, como se muestra en la Fig. 2.4.

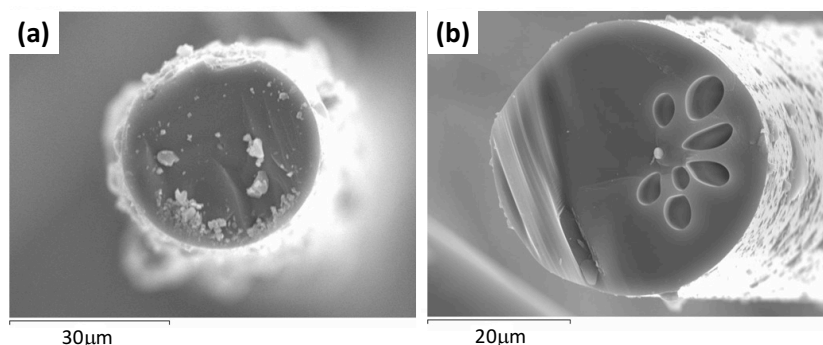


Fig. 2.4. Imágenes de SEM de dos microhilos sin defectos en a) y con defectos en b) en el núcleo metálico del microhilo de aleación $Fe_{75}Si_5B_{10}$.

El estado amorfo se consigue mediante un enfriamiento rápido mediante un chorro de agua, con un ritmo de 10^6 K/s, por debajo de la bobina inductora. Tras el fundido del pírex y el estirado inicial, se procede al bobinado del conjunto. Las aleaciones obtenidas (de tipo metal de transición-metaloides) son termodinámicamente metaestables. En la Fig. 2.5. se muestra una bobina de microhilo y un conjunto de ellos.

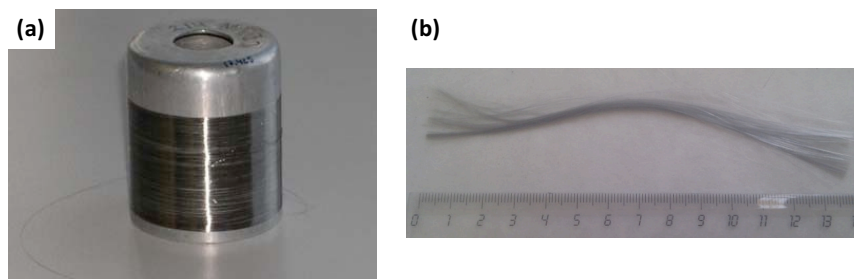


Fig. 2.5. Bobina en a) y conjunto de microhilos magnéticos en b) obtenidos mediante técnica de Taylor-Ulitovsky.

Descripción de las muestras fabricadas.

Mediante la técnica de enfriamiento ultrarrápido de Taylor, se han fabricado microhilos de las aleaciones $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ y $Fe_{89}Si_3B_1C_3Mn_4$.

2.2.2. Procesos de aleado mecánico

El aleado mecánico es una técnica metalúrgica con la que se pueden obtener muestras en forma de polvo con un control sobre su microestructura. Empezó a ser desarrollada en 1966 por la Compañía Internacional del Níquel (INCO) para mejorar la microestructura de los materiales producidos y aumentando así sus propiedades, de manera que pudieran ser empleados en la industria aeroespacial [6,7]. Mediante la producción de aleaciones endurecidas por dispersión de óxidos (ODS), lograron producir inicialmente una dispersión fina y uniforme de partículas de óxidos en superaleaciones de Ni para aplicaciones en turbinas de gas [8,9]. En los años 80, surgió una nueva técnica para obtener soluciones sólidas a partir de aleaciones de elementos inmiscibles. Estas técnicas fueron de gran interés, especialmente tras descubrir la posibilidad de producir aleaciones amorfas [10,11]. Koch *et al.* [12] obtuvieron las primeras aleaciones amorfas mediante aleado mecánico, desde entonces han sido desarrolladas numerosas variaciones de esta técnica, así las más importantes son las siguientes:

- Molienda mecánica en la que una aleación se muele para reducir el tamaño de partícula e inducir la transformación de fases que caracterizan su microestructura.
- Molienda reactiva en la que se inducen reacciones químicas de los elementos durante el proceso.
- Crio-molienda en la que se trabaja a baja temperatura.

El proceso de la molienda mecánica con bolas parte generalmente de elementos puros en forma de polvo y debido al continuo impacto de las bolas con el material y con las paredes de los tarros, se produce la aleación mediante un proceso de fractura continua y posterior soldadura. Con esta técnica se consiguen alear metales con puntos de fusión muy diferentes. Para conseguir la aleación de los elementos deseados debe incluirse un metal dúctil que actúe como aglomerante, ayudando a mantener unidos los elementos [10].

Existen diversos tipos de molinos de bolas disponibles, estos difieren en su geometría, disposición, capacidad y en la eficiencia de la molienda. Los tres tipos principales se muestran de manera esquemática en la Fig. 2.6:

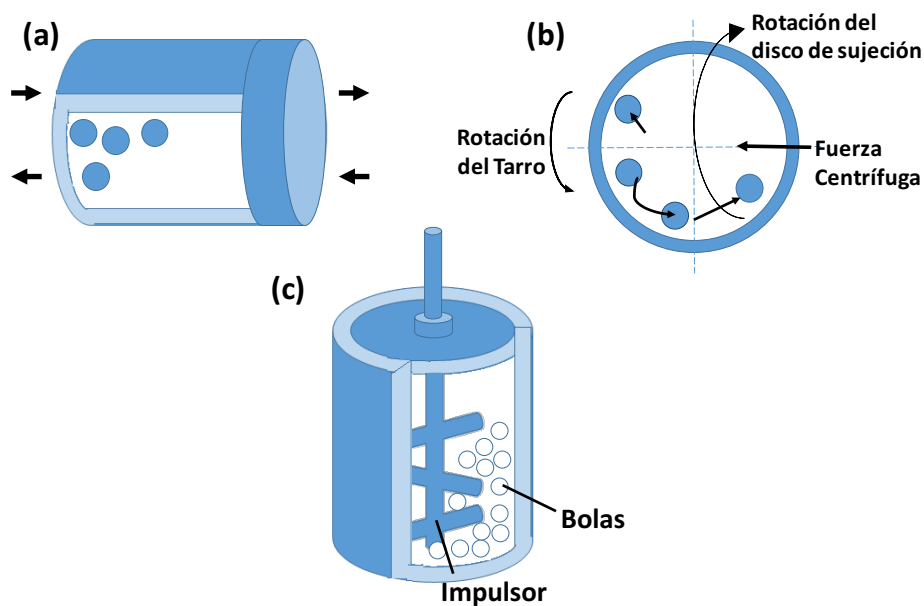


Fig. 2.6. Diagramas esquemáticos mostrando los principales tipos de molinos empleados en aleado mecánico: a) SPEX, b) Planetario, c) Attritor.

El molino SPEX, es un molino agitador compuesto de uno o dos tarros donde se introducen la muestra y las bolas. Estos se mueven enérgicamente de manera oscilatoria miles de veces por minuto; con cada oscilación del tarro se produce un impacto de las bolas en la muestra y en las paredes del tarro. Dado que hay espacio libre en el tarro y que la velocidad de las bolas es elevada, la fuerza de impacto de las bolas es muy intensa, por lo que estos molinos se consideran de alta energía. En este tipo de molinos se suele trabajar con muestras de polvo de 1 a 15 g por tarro.

El molino de bolas planetario (conocido como Pulverisette) se compone de entre 2 y 4 tarros, y su nombre se debe a que el movimiento de los tarros es similar al que sufren los planetas. Los tarros están colocados sobre un disco giratorio y giran alrededor de sus propios ejes debido a un mecanismo de accionamiento especial. La molienda se produce por el impacto de las bolas sobre la muestra y las paredes de los tarros debido a la fuerza centrífuga producida al girar los tarros sobre sus ejes y por el movimiento del soporte giratorio. Si comparamos este tipo de molinos con los tipos SPEX, los consideramos de baja energía. Con este tipo de molino se puede trabajar con cientos de gramos por tarro.

Tanto en el molino mezclador, como en el planetario actúan dos fuerzas durante el proceso de molienda, una de impacto y otra de fricción de las bolas contra el material y las paredes del tarro.

Por último, el molino tipo Attritor consiste en un tambor vertical con un eje central dotado de unas palas, conocido como impulsor que agita y da energía a las bolas, de manera que se va reduciendo el tamaño del polvo debido al impacto de las bolas con la pared del recipiente o con el polvo, con ellas mismas, con el eje del agitador o con el impulsor.

Los molinos tipo Attritor permiten moler de una sola vez grandes cantidades de polvo, entre 0.5 y 40 kg. La velocidad media de molienda es aproximadamente de 0.5 m/s, valor inferior a la de los molinos SPEX o Planetarios, y por tanto, la energía de este tipo de molinos es más baja.

Factores determinantes en el proceso de molienda

Para conseguir optimizar el proceso es importante considerar el tiempo necesario para alcanzar el estado óptimo de molienda, siendo mayor cuanto menos energética sea la molienda. Por esto, mientras en el molino tipo SPEX este tiempo es de minutos, en uno planetario es de horas y en uno de tipo Attritor sería de días [10].

Para conseguir alcanzar la microestructura de un producto deseado mediante aleado mecánico es necesario tener en cuenta las siguientes variables: el tamaño, la forma, y el material del recipiente; la velocidad de molienda, la temperatura, y el tiempo; el tipo, el tamaño, y la distribución de tamaño de las bolas de molienda; la proporción en peso bolas -polvo; la atmósfera de molienda; y la naturaleza del medio de molienda.

Además, la temperatura tiene un papel importante en la naturaleza de la fase formada y de la microestructura obtenida tras el proceso de molienda. Pudiendo observar un aumento del tamaño de partícula en materiales molidos a altas temperaturas.

Por otro lado, la energía que se produce durante el proceso de molienda depende del tipo de movimiento de las bolas (dependiendo del molino elegido), de las dimensiones y material del tarro y de las bolas, la velocidad y la relación entre la masa de muestra y el número de bolas. Por ello, para establecer la energía total transferida por el molino a partir de la ec. 2.1. [13] como:

$$E_t = K \cdot N_b \cdot E_b \quad [2.1]$$

De manera, que es proporcional a una constante K que está relacionada con la frecuencia de los choques y que depende de la velocidad de rotación, del número de bolas, N_b , y de la energía transferida por las bolas, E_b .

La energía transferida por las bolas depende de la masa (m_b) de la velocidad (v_b) de las bolas y de un factor llamado ϕ_b , que tiene en cuenta el llenado del tarro; como se indica en la expresión [13]:

$$E_b = \frac{1}{2} m_b \cdot v_b^2 \cdot \phi_b \quad [2.2]$$

El desorden aumenta a medida que el tiempo de molienda aumenta, incrementando por tanto la cantidad de fase amorfa en la muestra.

2.2.2.1. Molienda mecánica de bolas de alta energía (HEBM): Molino SPEX

El molino mezclador MM 400 tipo SPEX, mostrado en la Fig. 2.7., es un aparato ideado para la molienda de alta energía por vía seca y húmeda de pequeños volúmenes de muestra. En este tipo de molino el tarro realiza un movimiento en horizontal, de forma que las bolas que se encuentran en su interior se muevan por inercia y choquen contra el material con gran energía. Lo que permite mezclar y homogeneizar polvos o reducir el tamaño de partícula de muestras en cuestión de segundos.

Este molino consta de dos brazos horizontales en los cuales se pueden colocar tarros de 1.5 cm³ a 10 cm³ de volumen con bolas de diferentes tamaños en su interior. La velocidad de oscilación de los brazos del molino se puede variar en un rango de 60 a 1500 rpm. La transferencia de energía al material ocurre mediante impactos de las bolas en las paredes y el material.

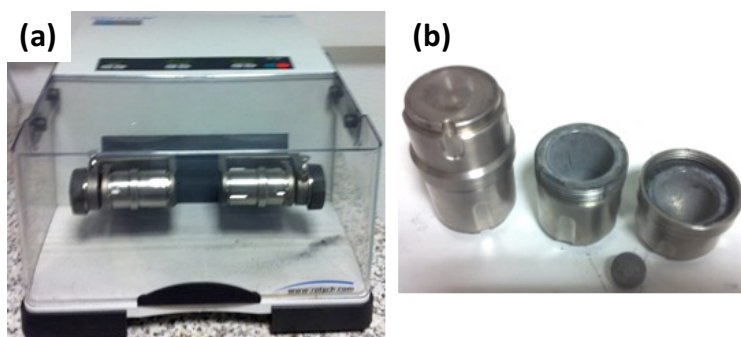


Fig 2.7. Molino mezclador MM400 en a) y tarros de carburo de Tungsteno en b).
Instituto de Magnetismo Aplicado.

Los recipientes de molienda empleados en esta tesis han sido de acero inoxidable o de carburo de Tungsteno dependiendo de si queremos homogeneizar o reducir el tamaño de partícula de las muestras. En el interior de los tarros se colocan las bolas, que han de ser del mismo tipo de material con el que se ha fabricado el tarro para impedir la difusión del material a la muestra, y por tanto evitar su contaminación durante la molienda.

El proceso de molienda mecánica de bolas de alta energía ha sido utilizado en esta tesis para reducir el tamaño de partícula de polvo de cintas y microhilos magnéticos. También se ha empleado para homogeneizar el polvo de nanocompuestos formados por $SrFe_{12}O_{19}$ y polvo de cintas nanocristalizadas.

2.2.2.2. Molienda mecánica de bolas: Molino Planetario.

El nombre de este molino se refiere al movimiento de sus tarros, estos se encuentran dispuestos verticalmente sobre una plataforma que gira y además cada uno de los tarros rota sobre sí mismo en sentido opuesto al del disco. Este tipo de molinos permiten trabajar desde pequeñas a grandes cantidades. Y al igual que en el caso de los molinos tipo SPEX es posible realizar moliendas por vía húmeda o seca.

El molino planetario empleado fue un equipo PM400, mostrado en la Fig. 2.8. Este molino tiene capacidad para 4 tarros de 50 a 500 ml. Pero el intervalo de velocidad es muy inferior al del molino MM400, siendo de entre 30 y 400 rpm.

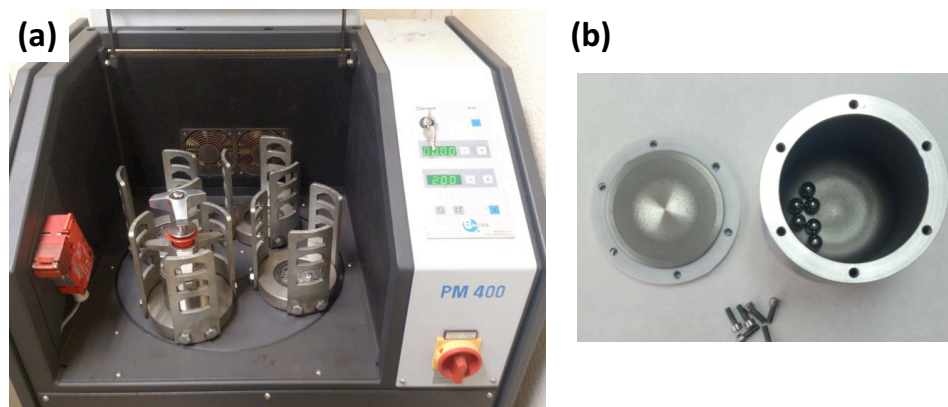


Fig. 2.8. Molino planetario PM400 en a) y tarros de acero inoxidable en b).
Instituto de Magnetismo Aplicado.

El proceso de molienda mecánica de bolas en un molino planetario ha sido utilizado en esta tesis para producir polvo de microhilo en grandes cantidades, permitiendo el escalado industrial de este tipo de materiales.

2.2.2.3. Crio-molienda

La crio-molienda se desarrolló para producir polvos metálicos por dispersión. Durante el proceso de molienda en molinos de bolas convencionales, el calor liberado durante la molienda funde y aglutina el material. De manera contraria, el proceso de crio-molienda se basa en un proceso de deformación plástica severa, puesto que el material es molido a baja temperatura (77K) [11,14,15,16].

Si comparamos esta técnica con la molienda de bolas a temperatura ambiente destacan varios aspectos, como son el hecho de poder obtener tamaños de partículas más pequeños en tiempos menores, la reducción de la aglomeración del polvo durante la molienda y también la posibilidad de evitar la oxidación si se trabaja con metales reactivos. El hecho de emplear líquidos criogénicos durante la molienda evita que aumente la temperatura durante el proceso, por lo que se impide la fusión de los materiales y se produce una mayor densidad de dislocaciones [17]. Los parámetros que intervienen en el proceso de crio-molienda son muy similares a los de la molienda de bolas.

El molino SPEX Modelo 6770-*Freezer/Mill* es un molino criogénico de laboratorio diseñado para la molienda y pulverización de muestras sumergidas en nitrógeno líquido mediante un impactador accionado magnéticamente. En la figura 2.9. se muestra en a) el equipo de molienda del Institute for Energy Technology, IFE, Kjeller, Noruega [18] empleado, en b) corte transversal de un tarro y bobina donde se introduce el tarro y que está colocada dentro del molino, y en c) un tarro.

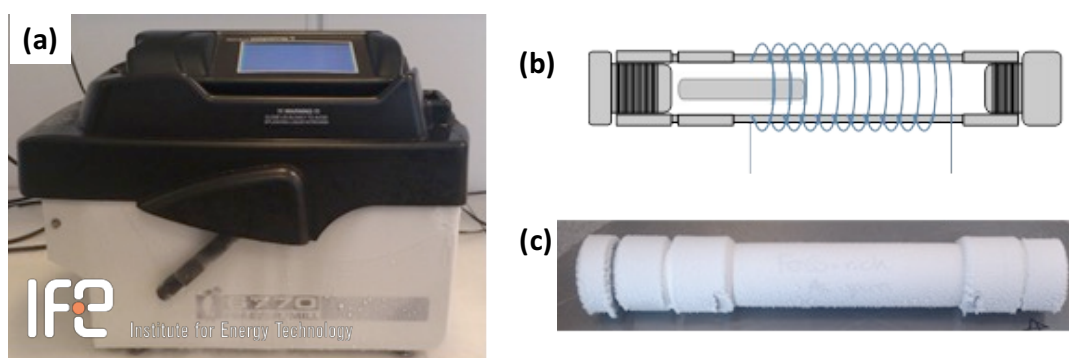


Fig. 2.9. Molino SPEX Modelo 6770-Freezer/Mill en a), detalle del funcionamiento en b) y tarro usado en c). Institute for Energy Technology.

Descripción de las muestras molidas.

Haciendo uso del molino MM400 se ha reducido el tamaño de partícula de cintas ($Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$) y microhilos ($Fe_{89}Si_3B_1C_3Mn_4$), tal y como se describe en el capítulo 3. En el caso de las cintas se ha recurrido también al aleado mecánico por vía húmeda. Este molino también ha sido empleado para la fabricación por vía seca y húmeda de imanes permanentes de $SrFe_{12}O_{19}$, como se describe en el capítulo 5.

La crio-molienda se realizó en el Institute for Energy Technology, IFE, Kjeller, Noruega [18]. Mediante esta técnica se ha reducido el tamaño de partícula de cintas de las aleaciones $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$. Así mismo, también se ha empleado para la fabricación de imanes permanentes de $SrFe_{12}O_{19}$, como se recoge en el capítulo 5.

2.2.3. Proceso de síntesis química de polímeros conductores.

Los polímeros están formados por cadenas largas de moléculas, denominadas macromoléculas, que se repiten en unidades (monómeros) que están conectadas entre ellas. Estos compuestos se basan principalmente en carbón y por ello se consideran compuestos químicos orgánicos. Mediante el dopado de los polímeros desarrollado por Shirakawa, H., MacDiarmid, A., y Heeger, A. [19,20] en 1977 es posible obtener polímeros conductores. El proceso de dopado consiste en la oxidación del polímero y puede realizarse mediante síntesis químicas o electroquímicas.

La síntesis química consiste en la formación de un precipitado del polímero conductor a partir de la oxidación del monómero con una molécula que posee un potencial de oxidación similar al del monómero. El método electroquímico, permite oxidar el monómero a partir de una corriente eléctrica generada en una celda, obteniendo así una película de polímero conductor.

Mediante la síntesis química es posible producir grandes cantidades de material, pero por otro lado, las rutas electroquímicas son más sencillas, permiten un mayor control de las dimensiones de las láminas y facilitan el dopado durante la síntesis; todos estos factores influyen de manera directa en la calidad del producto final.

En esta tesis se ha desarrollado el siguiente proceso de síntesis química para la obtención del polipirrol (PPy):

- i. Destilación del pirrol (C_4H_5N) (con una pureza superior al 98%, suministrado por *Sigma Aldrich*), según el sistema mostrado en la Fig. 2.10. Para llevar a cabo el proceso, primero se calienta hasta ebullición el líquido que se desea destilar. A continuación, gracias al uso de un serpentín se refrigera con agua el sistema y así se condensa el líquido evaporado. Por último, las gotas del monómero destilado se van depositando por decantación en el matraz colocado en el extremo del serpentín.

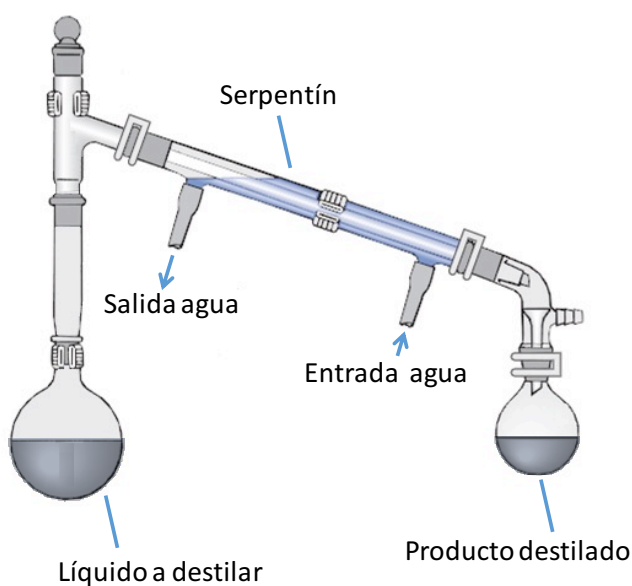


Fig. 2.10. Esquema del sistema de destilación empleado [21].

- ii. Se prepara una disolución 0.1 M de pirrol destilado en 25 ml de agua.
- iii. Se prepara una disolución 1 M del agente oxidante en 32.5 ml de agua, en este caso empleamos como sal $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (con una pureza superior al 97%, suministrado por *Sigma Aldrich*)
- iv. Se mezcla el agente oxidante y el pirrol agitando con ultrasonidos, en una relación 1:10 respectivamente. El medio oxidante provoca la polimerización, obteniendo así un precipitado negro insoluble.
- v. A continuación, se lava la mezcla con acetona centrifugando en intervalos de 10min a 4000rpm hasta la completa eliminación del exceso de sal.
- vi. Por último, se seca la muestra a $100^\circ C$ durante 24 h.

En esta tesis se ha empleado el polipirrol para optimizar la capacidad de apantallamiento de la radiación electromagnética en el rango de las microondas, de *Composites* de matriz polimérica reforzados con microhilos magnéticos amorfos recogido en el Capítulo 4.

2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas empleadas en la caracterización de las muestras se pueden dividir en técnicas microestructurales y magnéticas.

2.3.1. Análisis microestructural

En la caracterización estructural se emplean microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM), microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron microscopy*, TEM), difracción de rayos X (DRX) y calorimetría diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC). Mediante microscopía se puede determinar el aspecto y geometría de los materiales magnéticos estudiados. Mediante la difracción de rayos X permite comprobar el carácter amorfo, la composición y el tamaño de cristal de las muestras. Mediante la calorimetría diferencial de barrido es posible estudiar la cinética de cristalización de las muestras inicialmente amorfas.

2.3.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido permite determinar el tamaño y morfología de los distintos tipos de materiales magnéticos empleados.

Mediante un filamento se emite un haz de electrones que se condensa a través de un sistema de lentes magnéticas, acelerando el haz hasta energías de 30-40 kV. El barrido de la muestra se lleva a cabo mediante una última lente compuesta por un sistema de bobinas capaz de reflejar el haz. Al acelerar los electrones de la muestra, se originan diversos procesos proporcionando así diferente tipo de información sobre la misma. Parte de los electrones son retrodispersados y otros ionizan los átomos del material produciéndose la emisión de electrones secundarios, Auger y rayos X. Se puede obtener así una imagen de contraste topográfico de la superficie de la muestra al recoger los electrones secundarios emitidos en una placa cargada positivamente. Al producirse una señal eléctrica proporcional al número de electrones, la intensidad de la radiación dependerá de la composición química del objeto irradiado, registrándose la imagen con distinta tonalidad en función de su composición [22].

La caracterización del material se realizó en el Centro Nacional de Microscopía de la Universidad Complutense de Madrid (UCM). El microscopio utilizado, mostrado en la Fig. 2.11, ha sido el JEOL, modelo JSM 6400 con una resolución de la imagen a 25kV de 3.5 nm para una distancia de trabajo de 8 mm, y de 10.0 nm para una distancia de trabajo de 39 mm. Además, se empleó la espectroscopía de rayos X por dispersión de energías (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX) que consiste en un microanálisis elemental cualitativo con una resolución de 133 eV.

Las muestras fueron observadas tanto en polvo como en forma de microhilo o cinta, se depositaron sobre una cinta adhesiva de grafito que va pegada sobre un portamuestras de latón.

Para poder emplear esta técnica las muestras deben ser conductoras, para ello se metalizan previamente con oro o se someten a una evaporación de grafito.



Fig. 2.11. Microscopio electrónico de barrido modelo JSM 6400, JEOL. Centro Nacional de Microscopía de la UCM.

2.3.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se emiten electrones desde una fuente, debiendo mantenerse un alto vacío en la columna por la que viajan ha de tener un alto vacío, para evitar que se desvíen. Mediante lentes electromagnéticas se enfoca el haz de electrones sobre la muestra, los electrones dispersados chocan sobre una pantalla fluorescente que se coloca en la parte inferior del microscopio generando así diferentes grados de oscuridad que componen una imagen. Debajo de esta pantalla se coloca una cámara para fotografiar la imagen.

La limitación de este equipo está determinada por el espesor de la muestra y por el hecho de que las muestras han de estar libres de materiales que absorban electrones.

La caracterización de las muestras se realizó en el Centro Nacional de Microscopía de la UCM, Madrid. El microscopio utilizado, mostrado en la Fig. 2.12, ha sido el JEOL, modelo JEM 3000F, que posee un voltaje de aceleración de 300kV, y permite una resolución entre puntos de 0.17 nm en modo TEM y de 0.14 nm en el modo STEM. Además, se realizó un análisis elemental cualitativo mediante EDX.

Las muestras fueron examinadas tanto en polvo como en forma de cinta. AL ser muestras magnéticas tuvieron fueron incluidas en resina y cortadas en forma de películas delgadas mediante un ultramicrotomo con cuchilla de diamante. Una vez cortadas, las láminas fueron colocadas sobre una rejilla de latón.



Fig. 2.12. Microscopio electrónico de transmisión modelo JEOL JEM 3000F. Centro Nacional de Microscopía de la UCM.

2.3.1.3. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de Rayos X permite tener información muy útil sobre la composición y estructura de un sólido.

Los rayos X se deben a la desaceleración de electrones de baja energía o bien a transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos, produciéndose una radiación electromagnética de corta longitud de onda (de 10^{-5} a 100 \AA).

Existen distintas maneras de obtener los rayos X para usos analíticos. En nuestro caso, empleamos el bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de elevada energía, siendo el blanco una lámina de Cu. Durante la colisión de los electrones sobre el metal, éste absorberá la energía de los electrones y por tanto emitirá una radiación con dos componentes: una radiación continua y otra radiación más intensa que será la del espectro característico de rayos X.

Cuando un haz de rayos X monocromático incide sobre un cristal, se producen dos tipos de fenómenos:

- espectroscópicos: si existe interacción de la energía de los rayos X con los átomos de la red (adsorción, emisión y fluorescencia).
- ópticos: no existe interacción con los átomos (refracción, reflexión y difracción).

Si un haz de radiación de longitud de onda (λ) incide sobre un cristal con un ángulo de incidencia θ_B , para que exista difracción es necesario que la diferencia de camino de dos rayos sea múltiplo de la longitud de onda. De manera, que la difracción de rayos X ocurre cuando se cumple la ley de Bragg, ec. 2.3.:

$$2d_{hkl}\sin\theta_B = n\lambda \quad [2.3]$$

Siendo d_{hkl} la distancia interplanar correspondiente a la familia de planos de índices de Miller (hkl).

En un cristal perfecto e infinito cualquier ángulo que no cumpla la ley de Bragg produce una interferencia destructiva. Para que exista una interferencia constructiva es necesario que exista un orden atómico espacial de unos 20 Å de periodicidad. Dicha periodicidad no existe en los materiales amorfos que presentan halos, en lugar de máximos agudos, mostrando la existencia de orden de corto alcance.

Estimación del tamaño de grano

Una vez se ha seleccionado el pico más intenso de la fase cristalina, se ajusta el perfil y se calcula la anchura a mitad de altura del difractograma de una muestra en polvo. Pudiendo obtener el tamaño de un cristal a partir de la fórmula de Scherrer, ec 2.4.:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad [2.4]$$

Donde k es un factor de forma del cristal (valor entre 0.7-1.7) al que se le da de manera habitual un valor de 0.9; λ es la longitud de onda, empleándose la del Cobre que corresponde a 1.540598 Å; θ es el ángulo de Bragg y β la anchura del pico seleccionado, *FWHM*. El valor de β se obtienen a partir de la diferencia entre el valor de anchura experimental, B , y una corrección debida al aparato, b , es decir: $\beta^2 = B^2 - b^2$. De esta forma se puede obtener información sobre los tamaños relativos de cristales. Pero dado a que el valor de *FWHM* está sobreestimado, debido a la contribución del ancho instrumental, se ha de tener en cuenta que la fórmula de Scherrer subestima el valor real del tamaño de cristal [22].

En el estudio de la caracterización estructural de este trabajo se ha empleado un difractómetro de polvo Multi-propósito PANalytical modelo X'Pert MPD. Equipado con tubo de rayos X de Cu y dos goniómetros en configuración vertical θ - 2θ , con óptica Bragg-Brentano del Centro de Asistencia a la Investigación (CAI) de la UCM, Madrid. El equipo se muestra en la Fig. 2.13.



Fig. 2.13. Difractómetro de polvo Multi-propósito PANalytical modelo X'Pert MPD. Centro de Asistencia a la Investigación de la UCM.

2.3.2. Análisis Térmico.

A partir del análisis térmico se puede estudiar la variación de diversos parámetros físicos de un sistema al variar de manera controlada la temperatura. Pudiendo variaciones en las propiedades de los materiales sometidos a estudio.

Mediante la “Termogravimetría” podemos estudiar cambios en peso, mientras que los cambios de energía se pueden estudiar mediante análisis térmico diferencial (*Differential Thermal Analysis*, DTA) o mediante calorimetría diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC); esto permite indicar si tiene lugar una reacción endotérmica o exotérmica. El DTA se basa en la medida de la diferencia de temperatura entre una muestra de referencia y la sometida a estudio empleando un termopar. El DSC mide la diferencia de temperatura y compensa la variación de energía entre la muestra y la de referencia basándose en el efecto Peltier [23].

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) permite obtener la cinética de cristalización de una sustancia, puesto que se puede determinar la cantidad de calor que absorbe o libera al ser sometida a una temperatura constante durante un tiempo determinado, pudiendo estudiarse la estabilidad térmica y la influencia de tratamientos térmicos sobre la microestructura y propiedades de una muestra.

Esta técnica da una medida cuantitativa de cambios de energía permite el estudio de procesos en los que se produce una variación de entalpía como son transformaciones de fase o cambios estructurales en estado sólido. La muestra de estudio y la de referencia deben tener una capacidad calorífica similar, de manera que la variación de la señal indique una transformación física o química producida en la muestra a estudiar. Toda transformación implica la evolución o absorción de calor directamente, o bien debido a grandes cambios de la capacidad calorífica. Los procesos de ebullición y vaporización son procesos endotérmicos, mientras que la

solidificación es un proceso exotérmico, puesto que se libera energía térmica cuando la muestra cristaliza desde el estado fundido.

El fundamento del DSC se basa en la medida de la diferencia de flujo de calor que hay que suministrar para mantener dos crisoles, uno con la muestra de estudio y el otro con la referencia a la misma temperatura; realizándose el proceso en atmósfera inerte de Ar, como se muestra en la Fig. 2.14.

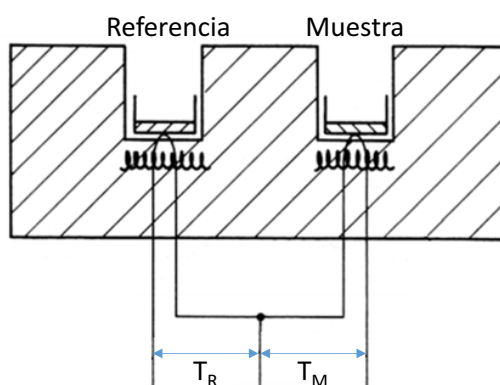


Fig. 2.14. Esquema de un aparato DSC.

De manera que, este tipo de técnica permite determinar varios datos térmicos de una muestra como son el calor específico, la conductividad térmica o la entalpía de reacción, pudiendo determinarse las posibles transiciones de fase que suceden en el material sometido a estudio. Por esta razón esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas para un intervalo de temperaturas determinado.

La variación de la señal dH/dt es proporcional a la capacidad calorífica de la muestra (C_p) y al ritmo de calentamiento (dT/dt) como indica la siguiente ec. 2.5:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad [2.5]$$

Siendo, H la entalpía de la muestra, T la temperatura y t el tiempo. Por tanto, las curvas de DSC pueden representarse en función de la capacidad calorífica, de manera que se representa la variación de flujo de calor (dH/dt) en función de la temperatura, T , o del tiempo, t .

La energía total de la transformación, ΔH , es proporcional al área encerrada por el pico de la transición y el calor se obtiene al integrar la señal en función del tiempo, ec. 2.6. [23]:

$$\Delta H = \int \frac{\partial H}{\partial t} dt \quad [2.6]$$

El instrumento de medida empleado fue un NETZSCH STA449C Jupiter del Institute for Energy Technology (IFE) en Kjeller, Noruega. Se trata es una termo-microbalanza que permite realizar estudios de Termogravimetría (TG) y de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), mostrado en la Fig. 2.15. Opera en un rango de temperaturas entre 298 y 1273K, empleando un flujo de argón de 10K/min (50ml/min). Las muestras se colocan en un crisol de Al_2O_3 .

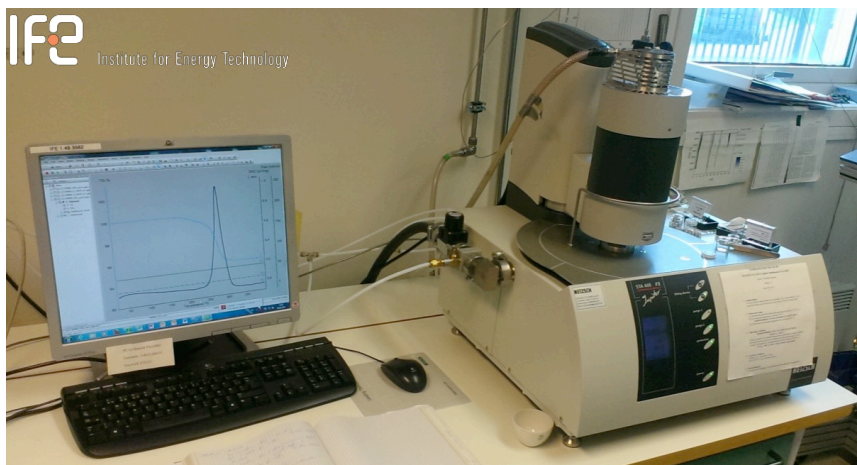


Fig. 2.15. Termo-microbalanza (TGA-DSC) NETZSCH STA449C Jupiter Institute for Energy Technology.

En este trabajo se ha empleado la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinar la temperatura de cristalización de cintas nanocristalinas de las aleaciones $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$.

2.3.3. Análisis magnético en baja frecuencia

La técnica de magnetometría de muestra vibrante (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) permite determinar la respuesta magnética de una muestra en función de un campo magnético aplicado de baja frecuencia.

Este tipo de magnetómetro es un instrumento analítico configurado específicamente para el estudio de la imanación y la resistividad de muestras sobre un amplio rango de temperaturas desarrollado por Simon Foner en 1959 en el laboratorio Lincoln del Massachusetts Institute of Technology, MIT [24].

El funcionamiento de este tipo de magnetómetro se basa en la señal de voltaje inducido que recogen unas bobinas debido a la variación del flujo magnético que las atraviesa. El voltaje inducido dependiente del tiempo viene dado por la siguiente ec. 2.7.:

$$V = \frac{d\phi}{dt} = \frac{d\phi}{dz} \frac{dz}{dt} \quad [2.7]$$

donde ϕ es el flujo magnético encerrado en la bobina captadora., z es la distancia a la que se encuentra la muestra respecto de la bobina y t es el tiempo.

Para una posición dada de la muestra que oscila de manera sinusoidal, la tensión inducida responde a la siguiente ec. 2.8.:

$$V = 2\pi f C m A \sin(2\pi f t) \quad [2.8]$$

donde C es una constante de acoplamiento, m es el momento magnético de la muestra en DC, A es la amplitud de la oscilación, y f es la frecuencia de oscilación de 40 Hz. [24,25]

La muestra se coloca en el extremo de una varilla que vibra de manera sinusoidal gracias a un motor lineal. La tensión que se induce en la bobina de recogida debido a la muestra se amplifica y se recoge por un *lock-in* colocado en el módulo de detección de VSM. De forma que la adquisición de medidas del momento magnético implica medir el coeficiente de la respuesta de voltaje sinusoidal de la bobina de detección. En la Fig. 2.17. se muestra un corte transversal del Dewar de un VSM y en detalle se representa la muestra dentro de las bobinas detectoras.

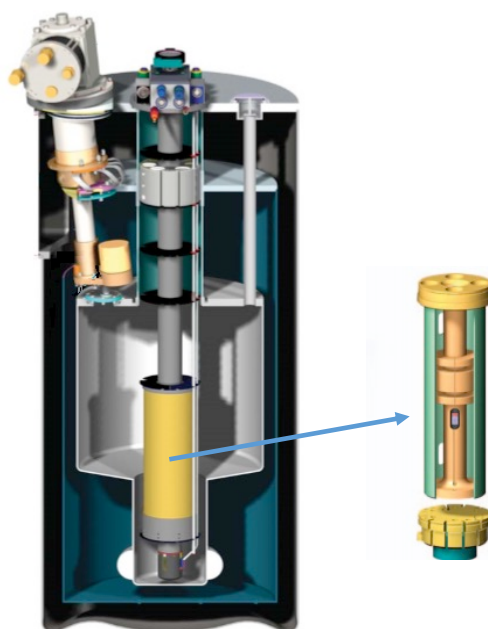


Fig. 2.17. Corte transversal del Dewar de un VSM y esquema de las bobinas de detección [26].

Como se observa en la Fig. 2.17. las bobinas que inducen el voltaje se encuentran situadas dentro del Dewar conteniendo helio líquido, debido a que están fabricadas de un material superconductor. El equipo posee un sistema de licuefacción que permite mantener el nivel de helio líquido dentro del Dewar.

El equipo realiza medidas en corriente continua con una resolución magnética de 10^{-6} emu. El campo máximo que se puede aplicar es de 9 T. Se pueden realizar medidas en un amplio rango de temperatura, de 1,9 a 400 K.

El equipo empleado es un magnetómetro modelo PPMS 6000 de Quantum Design ® mostrado en la Fig. 2.18.



Fig. 2.18. Magnetómetro de Muestra Vibrante. PPMS. Mod 6000. Quantum Design. Instituto de Magnetismo Aplicado.

El método de magnetometría de muestra vibrante se ha empleado para analizar el comportamiento de las muestras a partir de curvas de histéresis a distintas temperaturas. También se ha empleado para estudiar la naturaleza de las interacciones magnéticas a partir de las curvas de retroceso y de remanencia a temperatura ambiente.

2.3.4. Caracterización electromagnética. Atenuación de microondas.

La caracterización electromagnética tiene como objeto la medida de las características de transmisión y reflexión de dispositivos o redes para rangos de frecuencia de operación entre 9 kHz y 110 GHz. Mediante un analizador de redes es posible medir las características de transferencia o la impedancia de una red lineal, a partir de la respuesta para un campo de frecuencia determinado. Al aplicar un barrido en frecuencia de una señal conocida es posible determinar la respuesta del dispositivo de estudio a través del análisis de los parámetros de dispersión o parámetros S (*Scattering*). Estos parámetros de Scattering se definen a partir de ondas de potencia (incidente y reflejada) de los puertos del dispositivo bajo ensayo. De manera que estudiando la dispersión en función de la señal de potencia de la onda, E , y de la impedancia del medio, en este caso el aire (Z_0) se pueden expresar las ondas de potencia incidente (a) y reflejada (b) expresado según las ec. 2.9. y 2.10.:

$$a_n = \frac{V_{in}^-}{\sqrt{Z_0}} \quad [2.9.]$$

$$b_n = \frac{V_{rn}^-}{\sqrt{Z_0}} \quad [2.10.]$$

El cuadrado de la magnitud de estas variables tiene la dimensión de potencia, siendo (a_n^2) la potencia incidente en el puerto n , y (b_n^2) la potencia reflejada del puerto n . La Fig. 2.19. muestra una red con ondas incidentes y reflejadas en los dos puertos, (1) de entrada y (2) de salida.



Figura 2.19. Red de dos puertos con ondas incidentes y reflejadas asociadas.

Las ecuaciones de estas ondas son, ec. 2.11.:

$$b_1 = S_{11} \cdot a_1 + S_{12} \cdot a_2 \quad [2.11.]$$

$$b_2 = S_{21} \cdot a_1 + S_{22} \cdot a_2$$

En notación matricial podemos escribir la ec. 2.12.,

$$\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix}}_{[S]} \cdot \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} \quad [2.12.]$$

Donde $[S]$ es la *matriz de dispersión* de la red de dos puertos.

De manera, que los parámetros de dispersión de la red se definen como el nivel de señal que llega a un determinado puerto procedente desde cualquier otro. Obteniendo así una relación entre la onda de potencia reflejada e incidente de la forma, ec. 2.13.:

$$S_{ij} = \left. \frac{b_i}{a_j} \right|_{i,j} \quad [2.13.]$$

En el caso de tener dos puertos de ensayo, los parámetros S particularizados se expresan como la ec. 2.14.:

$$S_{11} = \frac{b_1}{a_1} \quad S_{12} = \frac{b_2}{a_1} \quad S_{21} = \frac{b_1}{a_2} \quad S_{22} = \frac{b_2}{a_2} \quad [2.14.]$$

Los parámetros de dispersión son los coeficientes de reflexión, r , o reflectividad, R , y transmisión, T , entre la onda incidente y la reflejada. El parámetro S_{11} es el coeficiente de reflexión a la entrada (puerto 1). S_{12} es el coeficiente de transmisión o ganancia con tensión inversa del circuito desde el puerto 2 hasta el puerto 1 cuando la entrada se encuentra cargada. S_{21} es el coeficiente de transmisión directa o ganancia directa del circuito desde el puerto 1 hasta el puerto 2. Y S_{22} es el coeficiente de reflexión a la salida (puerto 2).

Por lo tanto, el coeficiente de reflexión en el puerto i se obtiene a partir de S_{ii} . Y el coeficiente de transmisión se representa a partir de S_{ij} .

Al ser normalmente los parámetros S números complejos, deben expresarse en función de su amplitud y fase. Las amplitudes se expresan de forma habitual en decibelios (dB) y representan pérdidas o ganancias de potencia. Podemos definir el número de decibelios, N_{dB} , en términos de potencia de la onda de entrada y la potencia de la onda de salida ganada o perdida a través de la siguiente ec. 2.15.:

$$N_{dB} = 20 \cdot \log \left(\frac{P_0}{P_i} \right) \quad [2.15.]$$

Tanto la reflexión como la transición dependen de la impedancia característica de la línea y de la impedancia del puerto. El coeficiente de reflexión se puede expresar mediante la siguiente ec. 2.16.:

$$r = \frac{Z_i - Z_0}{Z_i + Z_0} \quad [2.16.]$$

Siendo Z_i la impedancia de la línea y Z_0 la impedancia del puerto [27,28].

Los experimentos fueron realizados usando un Analizador Vectorial Programable E8362B (PNA Series Network Analyser), Agilent Technologies con un rango de operación de frecuencias de operación entre 10 MHz y 20 GHz. Para caracterizar las muestras en reflexión se emplearon dos antenas tipo bocina 3115 ETS-Lindgren, con un rango de frecuencia de trabajo entre 2 y 18 GHz. Las medidas se realizan dentro de una cámara anecoica con las paredes recubiertas de un material absorbente de microondas de banda ancha (EMC-24PCL, ETS-Lindgren). Esta espuma de poliuretano piramidal está diseñada con una geometría y apariencia determinadas para que reduzca eficazmente las reflexiones que se producen dentro de la cámara anecoica y las procedentes del exterior; constituyendo una zona de nivel muy bajo de interferencias. El dispositivo experimental se muestra en la Fig. 2.20.

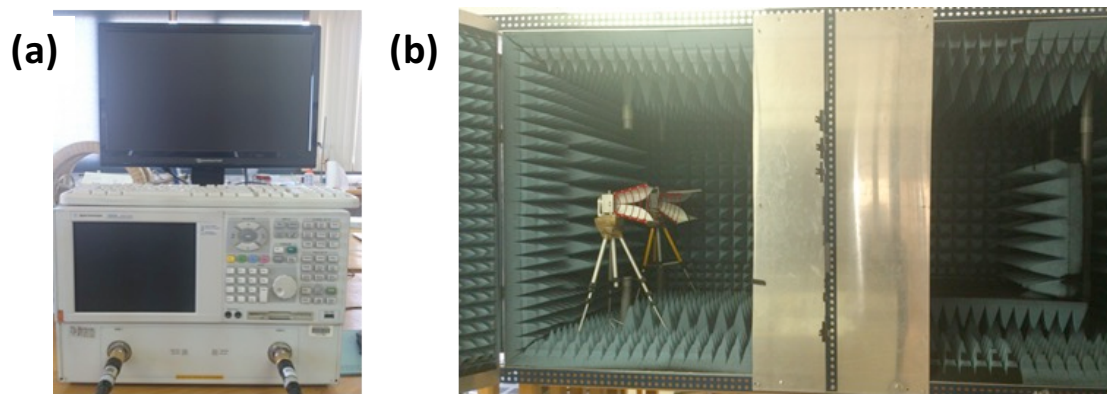


Fig. 2.20. Analizador Vectorial E8362B (PNA Series Network Analyser) en a) y Cámara anecoica en b). Instituto de Magnetismo Aplicado.

Mediante la caracterización electromagnética en el rango de frecuencia entre 2 y 18 GHz, mediremos la reflectividad, R , en función de la frecuencia en materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con microhilos magnéticos amorfos. Determinando las frecuencias de máxima atenuación y el ancho de banda para cada uno de ellos.

2.4. REFERENCIAS

-
- [1] Taylor, G.F. (1924): “A method for drawing metallic filaments and discussion of their properties and uses”. *Phys. Rev.* 24, 655-660.
 - [2] Pond, R. and Maddin, R. (1969): “Method of producing rapidly solidified filamentary coatings”. *Trans, Met Soc, AIME* 245, 2457-2476
 - [3]. Velázquez, J. (1995): “Anisotropía magnetoelástica en hilos amorfos inducida durante su proceso de fabricación” Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Físicas. Departamento de Física de Materiales.
 - [4] USSR Patent nº 128427 (1960): “Method of continuous casting of glass coated microwires” Authors: Ulitovsky, A.V., Maiani, I. M. and Avramenco, A. I.
 - [5] Micromag. 2000S.L. <http://www.micromag.es/>
 - [6] Benjamin, J.S. (1990): “Mechanical alloying-A perspective.” *Metal Powder Rep.*, 45, 122.
 - [7] Benjamin, J.S. (1992): “Mechanical alloying- History and future potential.” In *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials* (Capus, J.M., German, R.M. eds.), 7: 155. Metal Powder Industries Federation, Princeton.
 - [8] Benjamin, J.S. (1970): “Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying”. *Met. Mater. Sci.* 1, 2943-2951.
 - [9] Johnson, A., (1988): “New Materials by Mechanical Alloying Techniques” Proceedings of the DGM Conference on New Materials by Mechanical Techniques., (Artz, E. Schultz, L., eds) Calw, Hirsau.
 - [10] Suryanarayana, C. (2001). “Mechanical alloying and milling.” *Prog. Mater. Sci.* 46. 1-184.
 - [11] Newbery, A. P., Suryanarayana, C., Christodoulou, J.A., Han, B.Q., Lavernia, E.J. . (2007) “Mechanical Alloying and Severe Plastic Deformation”. In *CRC Materials Processing Handbook*. (Groza, J.R., Shackelford, J.F., Lavernia, E.J., Powers, M.T., eds.) 13: 1-28. CRC Press LLC, Florida.
 - [12] Koch, C.C., Cavin, O.B., Mckamey, C.G. and Scorbrough, J.O. (1983): “Preparation of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying”. *App. Phys. Lett.* 43, 1017-1019.
 - [13] Burgio, N., Isonna, A., Magini, M. and Padella, F. (1991): “Mechanical alloying of the Fe - Zr system. Correlation between input energy and end product”. *Il Nuovo Cimento* 13, 459-476.
 - [14] Luton, M.J.; Jayanth, C.S.; Disko, M.M.; Matras, S.; Vallone, J. (1989): “Cryomilling of nano-phase dispersion strengthened aluminium.” *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 132, 79–86.
 - [15] Zhou, F.; Liao, X.Z.; Zhu, Y.T.; Dallek, S.;Lavernia, E.J. (2003). “Microstructural evolution during recovery and recrystallization of a nanocrystalline Al–Mg alloy prepared by cryogenic ball milling.” *Acta Mater.* 51, 2777–2791.

-
- [16] U.S. Patent n° 4647304 (1987): "Method for producing dispersion strengthened metal powders." Petkovic-Luton, R.; Vallone, J.
- [17] Witkin, D., Piers Newbery, A., Han, B.Q., Lavernia, E. J. (2005): "Nanostructured alloys: cryomilling synthesis and behavior." In: *Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology* (Schwarz, J.A., Contescu, C. I, Putyera, K. eds.), 5: 2530-2539. CRC Press, New York.
- [18] Institute for Energy Technology (IFE). Kjeller, Noruega. <http://www.ife.no/en>.
- [19] Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.J., (1977). "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x." *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 16, 578-580.
- [20] MacDiarmid, A., (1977). "Polyaniline and polypyrrole: where are we headed?" *Synth. Met.* 84, 27-34.
- [21] Gilbert, J.C., Martin, S.F., (2015). "Experimental organic chemistry. A miniscale and microscale approach." Cengage Learning Laboratory Series for Organic Chemistry. Boston.
- [22] Amelinckx, S., van Dyck, D., van Landuyt, J., van Tendeloo, G. (1997): "Handbook of microscopy: applications in materials science, solid-state physics and chemistry methods". 2. VCH. Weinheim.
- [23] Albella, J.M., Cintas, A.M., Miranda, T., Serratos, J.M. (1993). "Introducción a la ciencia de materiales: Técnicas de preparación y caracterización." Textos Universitarios, vol. 20. 749 pp. Ed. C.S.I.C. Madrid.
- [24] Foner, S. (1959). "Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer." *Rev. Sci. Instrum.* 30, 548.
- [25] Grössinger, R., Sato, R. (2005) "Magnetic measurements: quasistatic and ac." In *Concise encyclopedia of Magnetic and superconducting materials*. (Buschow, K.H.J., ed.) 2° ed. 501. Elsevier. Amsterdam.
- [26] Quantum Design. <http://www.qdusa.com/>
- [27] Miranda, J. M., Sebastián, J. L., Sierra, M., Margineda, J. (2002): "*Ingeniería de microondas. Técnicas experimentales*." Prentice Hall. Pearson Educación, S.A. Madrid.
- [28] Kiss, A. (1995): "Microwave instrumentation and measurements." In *Handbook of microwave technologies* (Ishii, T. K., ed), 2, 505-568. Academic Press. California.

Capítulo 3.

Molienda mecánica de materiales amorfos: influencia del tamaño de partícula en las propiedades magnéticas.

En el capítulo 1 se detallaron las características que presentan los materiales amorfos en forma de microhilos o cintas, que les hacen destacar por encima de otro tipo de materiales magnéticamente blandos para su uso en multitud de aplicaciones. En el presente capítulo se aborda ahora la optimización de la microestructura y de las propiedades magnéticas de materiales blandos en forma de polvo, a partir de distintos procesos de molienda de bolas de alta energía.

3.1. INTRODUCCIÓN.

Los materiales magnéticamente blandos cubren un amplio rango de productos eléctricos y electrónicos del mercado, que conllevan a una producción mundial de unos 7 millones de toneladas anuales [1]. Este hecho provoca que las perspectivas de la demanda mundial para 2019 se hayan estimado en unos 66.000 millones de dólares, lo que supone un aumento del 50% respecto de los 44.000 millones de dólares del año 2014 [2,3].

Los materiales magnéticos blandos amorfos/nanocristalinos empleados en esta memoria presentan campos coercitivos inferiores a 100 Oe, acompañados de imanaciones de saturación elevadas, entre 140 y 200 emu/g, con altos valores de permeabilidad. Además, las aleaciones de base Fe y FeCo empleadas posee una temperatura de Curie superior, entre 873 y 1073 K [4].

Estos materiales en estado inicial amorfo se obtienen mediante técnicas de enfriamiento ultrarrápido, que fueron comentados en el capítulo 2. Las aleaciones de las cintas empleadas (descritas en el capítulo 1) permiten la nanocristalización de las muestras cuando se someten a temperaturas superiores a la de cristalización. De esta manera, se obtienen sólidos intergranulares formados por cristales del orden de 10 nm embebidos en una matriz amorfa metálica, que ocupan un mínimo del 50% del volumen del material. Esto supone una mejora de las propiedades magnéticas blandas de estos materiales gracias a que las interacciones de canje entre los granos ferromagnéticos -que están separados a una distancia determinada- disminuyen la anisotropía [4,5,6].

La fase amorfa posee la capacidad inherente de transformar el estado metaestable en una fase cristalina más estable. Esta transformación suele ocurrir cuando la aleación es calentada a una determinada temperatura (temperatura de cristalización). Sin embargo, algunos autores han descrito la nanocristalización de muestras amorfas a partir de técnicas de molienda mecánica [7,8]. Esto es posible gracias a las reacciones que suceden debido a las colisiones generadas durante este tipo de procesos, lo que implica dos aspectos principalmente: i) la producción de un gran número de defectos estructurales que conduce a un estado amorfo y/o ii) la presencia de una elevada temperatura de manera local debido a las colisiones que puede dar lugar a procesos de reacción de tipo estado sólido, como ha sugerido Eckert, *et al.* [9].

Sin embargo, los trabajos de Trudeau *et al.*, [10,11,12] basados en la cristalización de aleaciones amorfas de base Fe y FeCo, mediante molienda de bolas de alta energía, muestran cómo los procesos de cristalización, debido a procesos térmicos o a procesos de deformación son muy diferentes. Por esto, las consideraciones directas que suelen hacerse entre ambos procesos deben tomarse con especial cautela, dado el papel fundamental que pueden jugar los elementos químicos durante las transformaciones estructurales que suceden durante las deformaciones mecánicas de la molienda.

En este capítulo se recoge el estudio de la microestructura y de las propiedades magnéticas que presentan muestras de polvo ferromagnético blando obtenido a partir de la molienda mecánica de bolas de cintas y microhilos. Primero se recoge la optimización del tamaño promedio de polvo de cintas amorfas y nanocristalinas a partir de distintos métodos de molienda, como molienda de bolas de alta energía por vía seca y húmeda y criomolienda. Se analiza luego la influencia de la microestructura en las propiedades magnéticas de las muestras según el tipo de molienda empleado. Consiguiéndose así muestras con un comportamiento ferromagnético blando óptimo y un tamaño promedio de partícula inferior a 1 μm .

A continuación, se muestra el estudio de la modificación de la microestructura y de las propiedades magnéticas de polvo de microhilo obtenido mediante molienda de alta energía por vía seca. Permitiendo estudiar así la influencia de la longitud y el aspecto de los microhilos magnéticos en las propiedades que presentan.

3.2. DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS EMPLEADAS

En este capítulo se han empleado distintos tipos de materiales ferromagnéticos blandos atendiendo a la forma en la que son producidos, cintas y microhilos, o a las aleaciones elegidas. Las aleaciones de los distintos tipos de materiales blandos estudiados fueron las siguientes:

- Cinta: $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$.
- Microhilo: $Fe_{89}B_1Si_3C_3Mn_4$.

Las cintas y microhilos amorfos han sido obtenidos mediante técnicas de enfriamiento ultrarrápido descritas en el capítulo 2. En el caso de las aleaciones $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ han sido estudiadas tanto en estado amorfo -estado denominado *As-spun*-, como en estado nanocristalino, alcanzado tras realizar tratamientos térmicos a 823 K durante 1 h en atmósfera controlada de N_2 . En la Fig. 3.1. se muestran las curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los dos tipos de cintas de aleaciones empleadas en estado *As-spun*. Las curvas se representan normalizadas respecto de la masa.

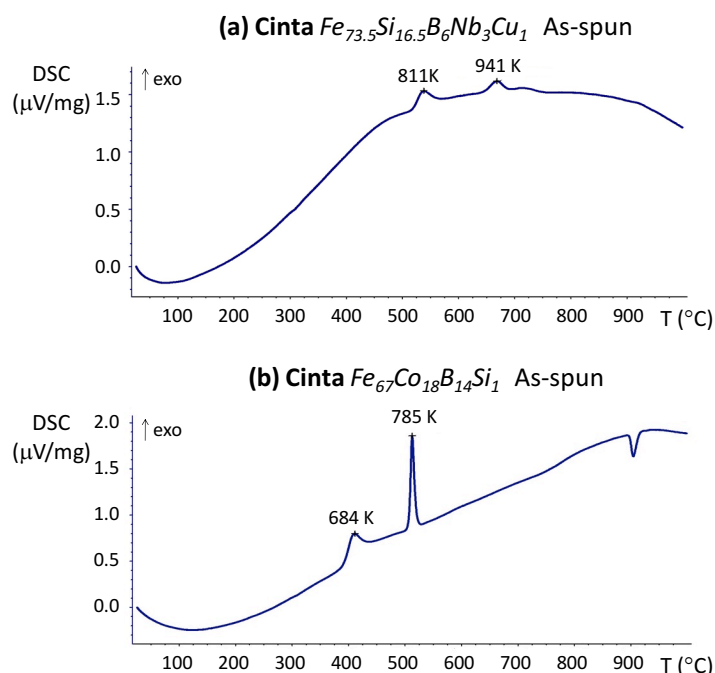


Fig. 3.1. Curvas DSC de las cintas de aleación $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ en estado *As-spun*.

A partir de la representación del flujo de calor en función de la temperatura de ambos tipos de cintas en estado *As-spun*, es posible conocer la cinética de cristalización de este tipo de aleaciones amorfas y así determinar su temperatura de cristalización. En ambos casos se observan dos picos exotérmicos que se corresponden con las temperaturas de transición vítrea de las muestras. Como diferencia entre los patrones, se puede observar que la temperatura de cristalización de la muestra $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ es inferior a la de la aleación $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$, debiéndose esto principalmente a la reducción en un 18% del Fe por la adición de Co. Este tipo de muestras se caracterizan por la presencia de cristales de $\alpha FeSi$ (BCC) y FeCo (BCC) o en una matriz amorfa residual. A medida que la temperatura aumenta y se supera el pico inicial - 684 o 811 K-, el contenido de la fase cristalina aumenta, y se forman además, nuevas fases como Fe_3B o Co_2B , por lo que la cantidad de fase amorfa (Fe_3Si) disminuye. [4,6,13,14,15,16,17].

Las propiedades magnéticas que presentan las cintas y microhilos en el estado previo a la molienda se muestran a partir de los ciclos de histéresis medidos a temperatura ambiente recogidos en la Fig. 3.2. Los ciclos corresponden a las cintas de $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ en a) y microhilos de $Fe_{89}B_1Si_3C_3Mn_4$ en b) en estado *As-spun*.

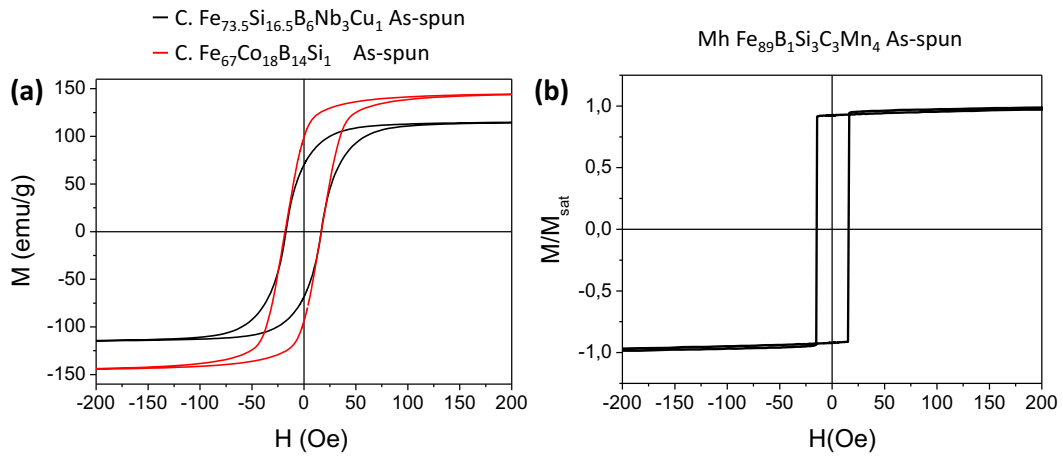


Fig. 3.2. Ciclos de histéresis a temperatura ambiente de las cintas en a) y microhilos en b).

En el caso de los microhilos, se observa el típico comportamiento magnético biestable -asociado a microhilos de magnetostricción positiva-, caracterizado por un ciclo cuadrado y por un proceso de inversión que ocurre en un único salto Barckhausen [18,19,20].

En la Tabla 3.1. se recogen los valores de coercitividad (H_c) imanación de saturación (M_s), imanación de remanencia (M_r) y tamaño de cristal (D) que presentan los materiales empleados en su estado inicial. Nos referiremos al estado inicial amorfo como *As-spun.*, mientras que el estado indicado como 823 K se refiere al tratamiento térmico realizado previamente a la molienda para inducir su nanocrystalización parcial de las muestras.

Tabla 3.1. Valores característicos de los materiales empleados en estado inicial

<i>Muestra</i>	<i>Estado</i>	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	M_r/M_s	D (nm)
<i>Cinta Fe_{73.5}Si_{16.5}B₆Nb₃Cu₁</i>	<i>As-spun</i>	17	118	70	0.59	3
	823 K	17	114	91	0.80	9
<i>Cinta Fe₆₇Co₁₈B₁₄Si₁</i>	<i>As-spun</i>	17	148	97	0.65	3
	823 K	18	151	88	0.58	16
<i>Microhilo Fe₈₉B₁Si₃C₃Mn₄</i>	<i>As-spun</i>	15	--	--	0.93	2

La molienda mecánica es una técnica de procesamiento de materiales que permite disminuir el tamaño de partícula de una muestra a la vez que permite controlar la microestructura y las propiedades magnéticas que presenten. Esta técnica ha sido empleada de manera habitual en numerosos trabajos [21,22,23,24,25,26] para conseguir la optimización de materiales magnéticamente blandos nanocristalinos. En dichos estudios, se recoge así un detallado análisis del efecto de las tensiones y defectos mecánicos generados durante la molienda y que influyen tanto en el tamaño de partícula, en las fases presentes o en el campo coercitivo que caracterizan a este tipo de muestras.

Para el desarrollo de las moliendas de alta energía de las cintas y microhilos se han empleado dos molinos tipo SPEX, uno a temperatura ambiente y el otro a la temperatura del nitrógeno líquido. Además, del tipo de molino se han considerado diferentes parámetros implicados en el proceso de molienda como son: la relación entre la masa de las bolas y el polvo, el tiempo de molienda, la intensidad de la molienda, la temperatura del proceso o si se realizan por vía seca o húmeda.

De este modo, se ha empleado un molino mezclador de bolas de alta energía *Modelo MM400 Retsch*, con el que se realizaron moliendas a temperatura ambiente por vía seca y húmeda. Las condiciones empleadas con este tipo de molino fueron las siguientes: i) dos tarros de carburo de tungsteno con una capacidad de 25 ml cada uno, ii) una bola de la misma aleación y con un diámetro de 15 mm, iii) una relación en peso de las bolas y el polvo fue 32:1, iv) velocidad de oscilación de 1500 rpm, v) tiempos de molienda empleados entre 10 min y 12 h en el caso de las cintas, y tiempos de molienda de entre 10 min y 4 h en el caso de los microhilos.

Por otro lado, en el caso de las cintas, se realizaron moliendas de alta energía por vía húmeda empleando las mismas condiciones descritas en el párrafo anterior. Para ello se empleó como surfactante un 10% en peso de ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$) con una pureza superior al 99%, suministrado por *Sigma Aldrich*, y como disolvente se empleó un 50% en peso de n-hexano (C_6H_{14}) (con una pureza del 95%, suministrado por *Sigma Aldrich*). El tiempo empleado en este tipo de moliendas fue entre los 10 min y las 10 h.

Por último, se han desarrollado también moliendas por vía seca a baja temperatura de cintas empleando un criomolino *Modelo 6770-Freezer/Mill* del Institute for Energy Technology (IFE) en Kjeller, Noruega [27]. Las condiciones empleadas fueron las siguientes: i) tarro de acero inoxidable con una capacidad de 25 ml, ii) una barra de la misma aleación, con una longitud de 5 cm, iii) relación en peso de las bolas y el polvo de 32:1 y iv) tiempo de molienda entre 1 y 5 horas.

3.3. CINTAS AMORFAS.

En este apartado se muestran los distintos procesos de molienda realizados para optimizar el tamaño de partícula de muestras magnéticamente blandas en forma de cinta de $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$. Las técnicas de molienda empleadas han sido las siguientes:

- 1) Por vía seca (HEBM)
- 2) Por vía húmeda (HEBM-h)
- 3) A baja temperatura (criomolienda)

Así mismo, se indujo la nanocrystalización de las muestras de manera previa a la molienda con dos motivos: i) al fragilizar la muestra se consigue reducir el tamaño de partícula y ii) se optimizan los valores magnéticamente blandos de las cintas. Para ello se realizaron tratamientos térmicos de las cintas a 823 K durante 1h en atmósfera controlada de N_2 . En la Fig. 3.3. se muestra un esquema del proceso de obtención de las muestras de polvo de cinta.

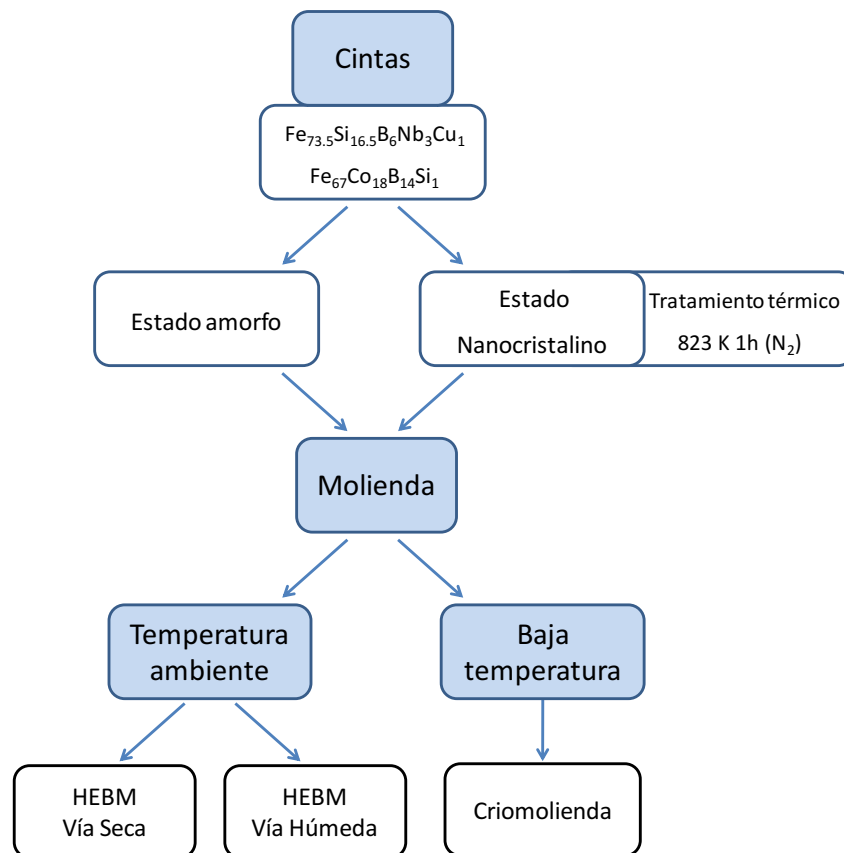


Fig. 3.3. Esquema del proceso de obtención de muestras ferromagnéticas blandas de cinta amorfa.

Durante la molienda mecánica de alta energía, se producen fenómenos de fractura y posterior soldadura por microfusión en regiones muy localizadas de forma continuada. Esto es debido al impacto de las bolas contra el material y contra las paredes del tarro. Este proceso de deformación conlleva un endurecimiento de las partículas a medida que el proceso es más severo, y según aumenta el tiempo de molienda las muestras disminuyen de tamaño y de forma. Sin embargo, la intensidad y las elevadas temperaturas que pueden alcanzarse durante este proceso provocan la aparición de aglomerados, dificultándose así la obtención de muestras homogéneas con tamaños de promedios de partícula de 5 μm . Para solucionar este problema y conseguir muestras homogéneas con tamaños promedios inferiores a 1 μm se ha recurrido a emplear moliendas por vía húmeda y moliendas a la temperatura del nitrógeno líquido.

Las moliendas por vía húmeda se basan en el uso de agentes lubricantes o surfactantes para controlar el proceso de soldadura en frío que ocurre durante las moliendas de alta energía. Esto es posible gracias a que las superficies metálicas de las partículas de polvo metálico adsorben los surfactantes, creando una película a su alrededor que permite disminuir la energía superficial debido a los impactos, consiguiéndose así evitar la formación de aglomerados y, por ello, el proceso de molienda será más eficaz.

El proceso de aleado mecánico realizado en presencia de un líquido orgánico y un surfactante ha sido una técnica ampliamente utilizada tanto para la obtención de nanopartículas finas [28,29], como para la fabricación de materiales nanocompuestos [30,31,32,33]. El hecho de añadir surfactantes durante la molienda permite obtener tamaños de partícula de escala nanométrica y dispersar las partículas más finas si se emplea el disolvente adecuado [34,35].

El porcentaje útil de surfactante que interacciona física, química o electrostáticamente con la superficie metálica expuesta durante el proceso de deformación y las nuevas superficies generadas, es un parámetro esencial para optimizar los valores del producto final a obtener. Durante el proceso de molienda de bolas se producen soldaduras en frío de las partículas debido a los impactos que tienen lugar; esto se puede evitar por las moléculas de surfactante que crean una fina capa orgánica al unirse a las nuevas superficies generadas protegiéndolas, pudiendo controlarse así el proceso de crecimiento de las partículas. Por ello, ha sido muy estudiada la importancia de la relación del porcentaje polvo-surfactante a considerar durante la fabricación de muestras y su influencia en la variación de la morfología, la formación de estructuras variadas y en el aspecto final del material obtenido [36,37,38,39].

Existen numerosos tipos de surfactantes en estado líquido, sólido o gas, pero en nuestro caso las moliendas por vía húmeda se han realizado empleado ácido oleico como surfactante polar, y n-

hexano como disolvente apolar, consiguiéndose así disminuir el tamaño de partícula y dispersar las partículas más finas obtenidas.

El ácido oleico es un ácido graso saturado que contiene un doble enlace carbono-carbono, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, clasificándose por ello dentro del grupo de grasas monoinsaturadas. En la Fig. 3.4. se muestra la cadena extendida del ácido oleico. El detalle importante de este tipo de ácidos insaturados, de gran valor desde el punto de vista biológico, es su bajo punto de fusión [40].

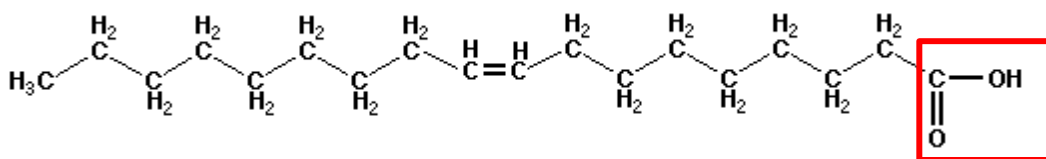


Fig. 3.4. Cadena extendida de ácido oleico.

El ácido oleico se caracteriza por poseer un extremo de la cadena polar -el grupo carboxílico- y otro extremo a polar formado por la cadena hidrocarbonada. Los ácidos carboxílicos pueden formar puentes de hidrógeno entre ellos y con otros tipos de moléculas. El extremo polar es soluble en agua, es pues hidrofílico, mientras que el extremo no polar es hidrofóbico; siendo en cambio soluble en disolventes no polares. Este tipo de moléculas con doble afinidad respecto de un mismo disolvente se conocen como anfifílicas. Esta característica permite que este tipo de moléculas queden adsorbidas a la superficie de las partículas metálicas, evitando la agregación por impedimento estérico. Las cadenas hidrocarbonadas quedan unidas al disolvente, siendo estables en medios apolares [40]. En la Fig. 3.5 se muestra de forma esquemática una molécula anfifílica en a) y la unión de estas moléculas alrededor de una partícula metálica en un disolvente orgánico en b).

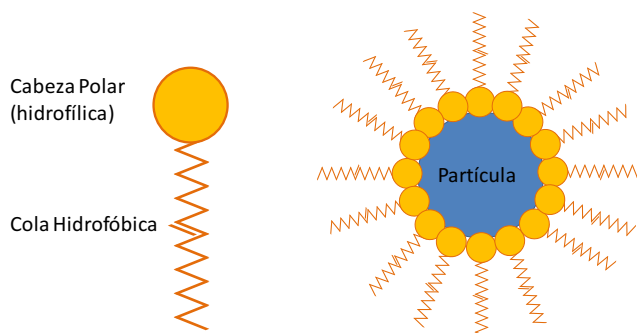


Fig.3.5. Representación esquemática de una molécula anfifílica en a), y de la unión de estas moléculas alrededor de una partícula metálica en un disolvente orgánico en b).

Por último, el desarrollo de moliendas a temperaturas criogénicas fragiliza las muestras, permitiendo obtener tamaños de partícula inferiores en tiempos de molienda más cortos que los empleados en las técnicas descritas anteriormente. Además, al estar los tarros sumergidos en nitrógeno líquido no es posible alcanzar elevadas temperaturas en el interior del tarro y, por ello, se inhibe la posible resoldadura.

En este apartado se muestran entonces la caracterización microestructural y magnética de las muestras de polvo de cinta obtenido mediante las distintas técnicas de molienda comentadas, que han permitido obtener muestras de polvo magnéticamente blando con un tamaño promedio inferior a 1 μm .

3.3.1. Caracterización microestructural.

Se describe primero la evolución del tamaño de partícula del polvo de las muestras obtenidas mediante análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM). Y se estudia luego, la evolución de la estructura amorfa de las muestras a partir de imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de los patrones de difracción de rayos X.

3.3.1.1. Evolución del tamaño de partícula. Caracterización SEM.

Se presenta el estudio de la influencia del tipo y tiempo de molienda en el tamaño de partícula de las muestras de polvo de cinta, obtenidas a partir de las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM). Se compara además, el efecto de la molienda en cintas amorfas y cintas nanocristalizadas (tratadas térmicamente durante 1h a 823 K).

En la Fig. 3.6., se muestran varias imágenes en las que es posible observar el efecto del tipo de molienda sobre el tamaño y forma de las partículas de cinta obtenidas. De manera particular, se recoge el resultado alcanzado tras 3h de molienda de alta energía por vía seca (HEBM) en a) y en d), por vía húmeda (HEBM-h) en b), y mediante criomolienda en c) y en e), de cintas de $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{16.5}\text{B}_6\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ amorfas y nanocristalinas (823K).

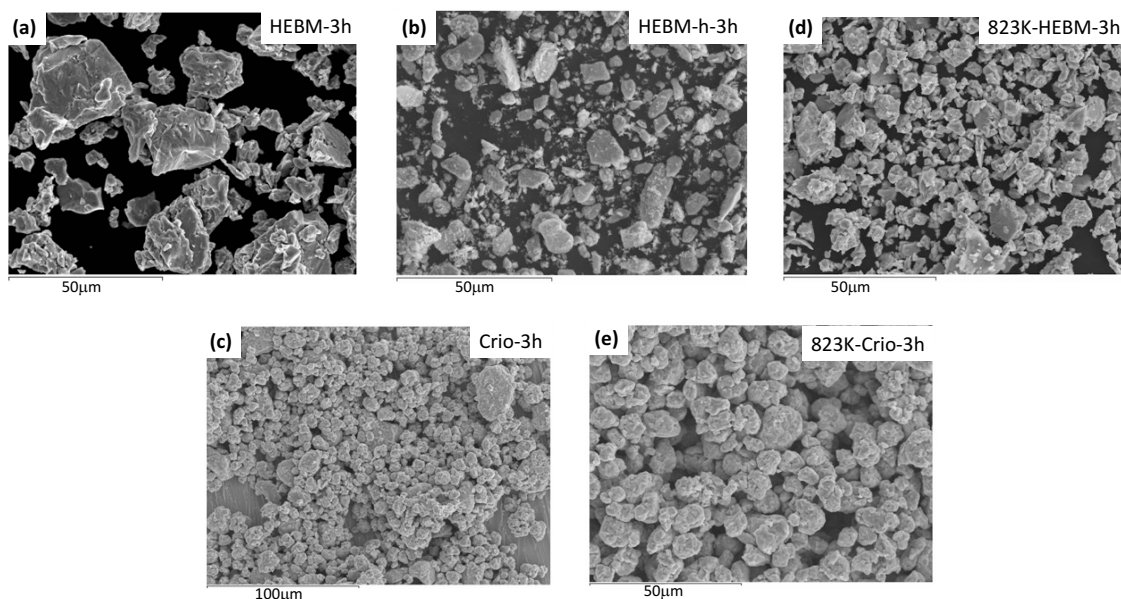


Fig. 3.6. Comparativa de las distintas técnicas empleadas tras 3h de molienda para el caso de cintas de $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ amorfas y nanocristalinas (823K).

A partir de las imágenes, se observa que el aspecto de las muestras es muy diferente según el tipo de molienda empleado. Siendo las muestras más homogéneas, así como las partículas más pequeñas y con un aspecto redondeado si se desarrollan técnicas de criomolienda.

Si nos fijamos en detalle en la Fig. 3.6. se observa primero que en el caso de las moliendas realizadas por HEBM por vía seca, las muestras se caracterizan por partículas de gran tamaño, como consecuencia de la fractura y resoldadura continuada de los granos de cinta a medida que aumenta el tiempo de molienda. La intensidad de los choques y la temperatura alcanzada en el interior del tarro durante este tipo de proceso, favorecen la formación de aglomerados. Para solucionarlo, se han desarrollado moliendas en presencia de surfactantes y dispersantes de tipo orgánico (HEBM-vía húmeda) que permite obtener partículas más finas y dispersas al crearse una fina película sobre la superficie metálica de las partículas. Así pues, se consigue controlar la energía de los impactos contra el material, impidiéndose la formación de aglomerados y haciendo que las partículas adquieran una forma de escamas con un tamaño inferior al obtenido por vía seca. Adicionalmente, para conseguir disminuir el tamaño de partícula de forma más eficaz, se indujo la nanocristalización de las cintas previamente a la molienda –tratamiento térmico a 823K durante 1h-. Con esto, las cintas se vuelven más quebradizas y el tamaño obtenido es inferior en menor tiempo.

Sin embargo, estas muestras se caracterizan poseen un tamaño muy heterogéneo. Por ejemplo, tras 12 h de HEBM por vía seca, las muestras presentan una gran dispersión de tamaños, desde partículas con un tamaño inferiores a 1 μm hasta aglomerados de 118 μm . Mientras que si las

cintas se nanocrystalizan de forma previa a la molienda, se consigue disminuir el tamaño máximo de las partículas, obteniendo valores de hasta 35 μm tras 6h de molienda. Por otro lado, la posibilidad de reducir la presencia de aglomerados en las muestras al desarrollar moliendas por vía húmeda, permite obtener tamaños más pequeños en un tiempo menor, consiguiéndose muestras con un tamaño máximos de 45 μm tras 4 h.

Por último, se desarrollaron criomoliendas durante tiempos comprendidos entre 1 y 5 h. Durante este proceso a baja temperatura (77 K) las fracturas son más extremas, lo que produce un mayor grado de acritud. Este endurecimiento en frío produce la fragilización de las muestras, lo que provoca que las partículas se fracturen antes, evitando las continuas soldaduras en frío y deformaciones que caracterizan a la molienda por vía seca a temperatura ambiente, evitándose también la formación de aglomerados. Esto permite una rápida evolución de la microestructura de las muestras a partícula con tamaños inferiores, más homogéneos y con granos más redondeados [41]. Así pues, tras 5 h de criomolienda se ha conseguido obtener muestras formadas por partículas con un tamaño máximo de entre 10 y 30 μm y mínimo de entre 500 y 700 nm, para el caso de las cintas de aleación $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$ y $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{16,5}\text{B}_6\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, respectivamente.

La evolución del tamaño de partícula obtenido en función del tiempo y el tipo de molienda se recoge en los histogramas mostrados en la Fig. 3.7. de las muestras obtenidas de polvo de cinta de $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{16,5}\text{B}_6\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ -inicialmente amorfa o nanocrystalina-.

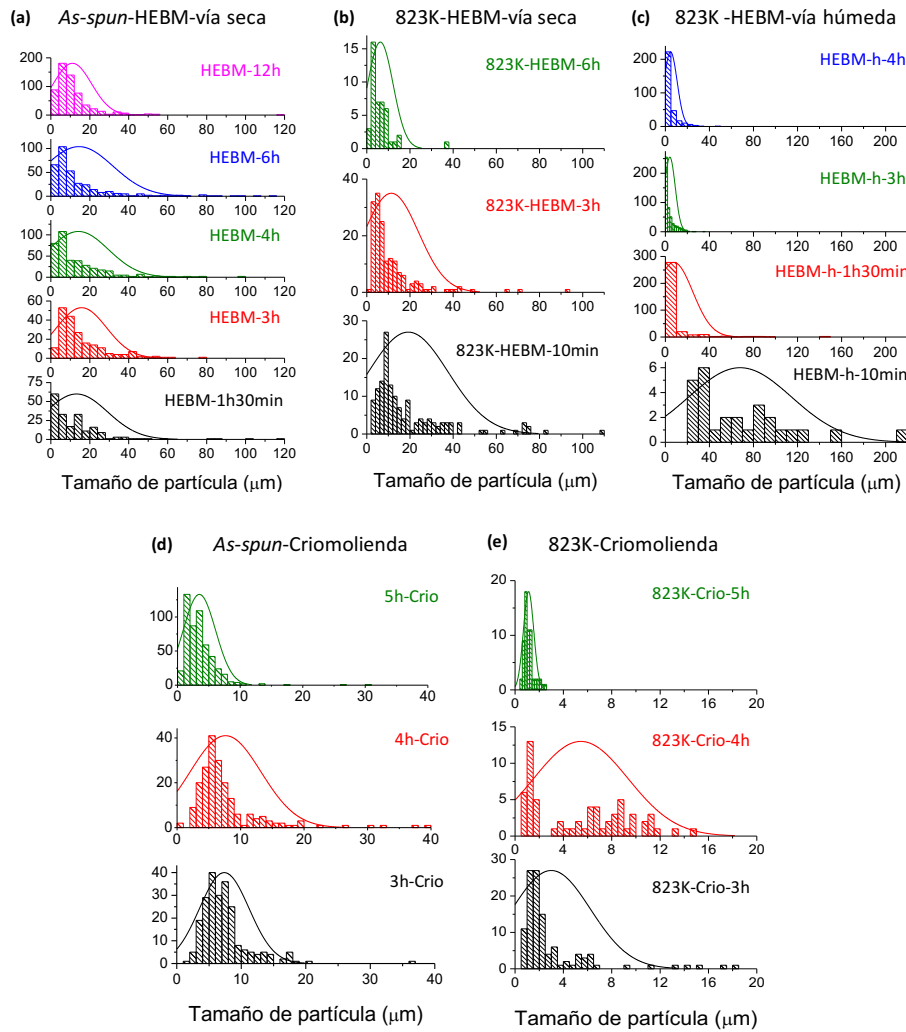


Fig.3.7. Histogramas del tamaño de partícula de muestras de polvo de cinta de $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ -inicialmente amorfa o nanocristalina- obtenidas mediante distintas técnicas de molienda.

A partir de los histogramas, se observa claramente que la criomolienda de cintas nanocristalinas (Fig. 3.7.e.) permite obtener muestras con un tamaño de partícula inferior y más homogéneo que en los demás casos. Pudiendo obtenerse así muestras con tamaños de partícula comprendidos entre los 500 nm y las 10 μm , con un tamaño promedio de 1 μm .

Tanto en el caso de HEBM por vía húmeda, como mediante la criomolienda, es posible obtener valores promedio de partícula en torno a 1 μm . Sin embargo, en el caso de las muestras molidas a temperatura ambiente durante 4 h, el tamaño máximo obtenido es de 48 μm , valor muy superior a 10 μm de tamaño máximo que se obtienen tras 5 h de criomolienda de cintas nanocristalinas.

La evolución del tamaño y forma de las partículas del polvo de cinta de $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ obtenido en los tiempos más óptimos desarrollados con cada una de las técnicas se recoge a través de las imágenes mostradas en la Fig. 3.8.

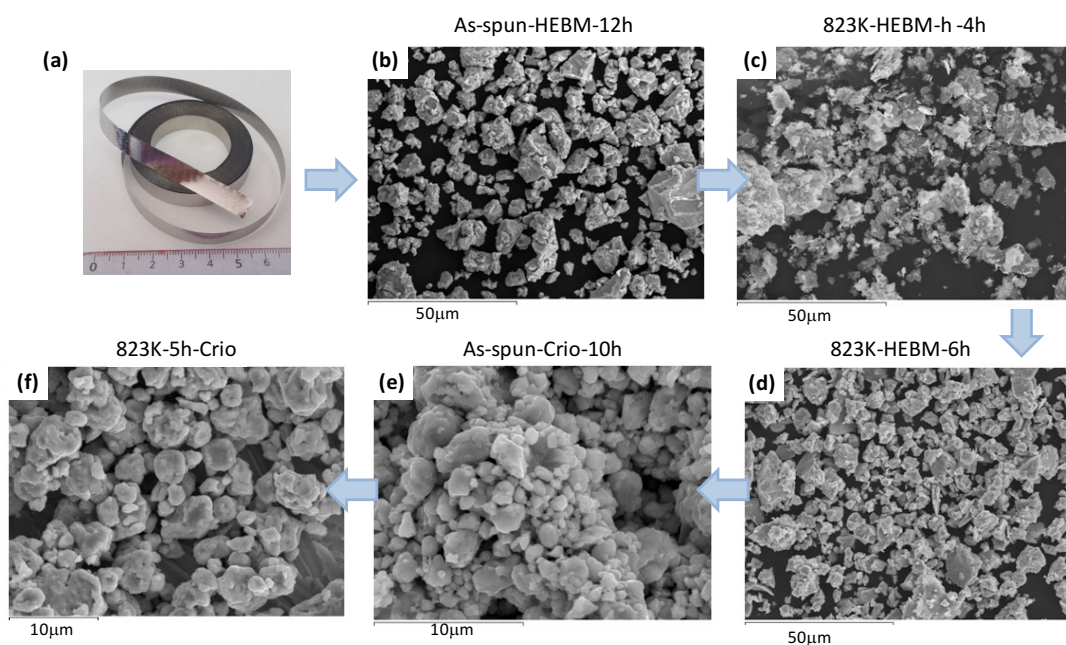


Fig. 3.8. Imágenes de muestras de polvo de cinta de $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ obtenido mediante distintas técnicas de molienda empleadas.

Del mismo modo, se han desarrollado también moliendas de bolas de alta energía por vía seca y criomoliendas de cintas amorfas y nanocristalinas de la aleación $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$. En la Fig. 3.9. se muestran distintas imágenes de las muestras de polvo de este tipo de cintas obtenido según las distintas técnicas empleadas.

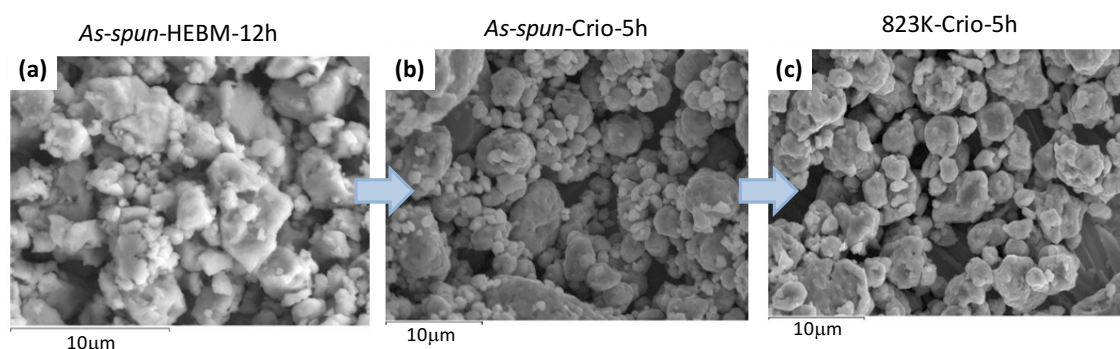


Fig. 3.9. Imágenes de polvo de cinta de $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ obtenido mediante HEBM por vía seca en a) y por criomolienda en b) y c).

En este tipo de aleación de base FeCo, la evolución del tamaño de partícula es muy similar al caso de la aleación de base hierro anteriormente comentada. Las muestras con un tamaño inferior y más homogéneo, se pueden obtener mediante criomolienda de cintas nanocristalinas. La evolución del tamaño de las muestras puede observarse a partir de los histogramas mostrados en la Fig. 3.10.

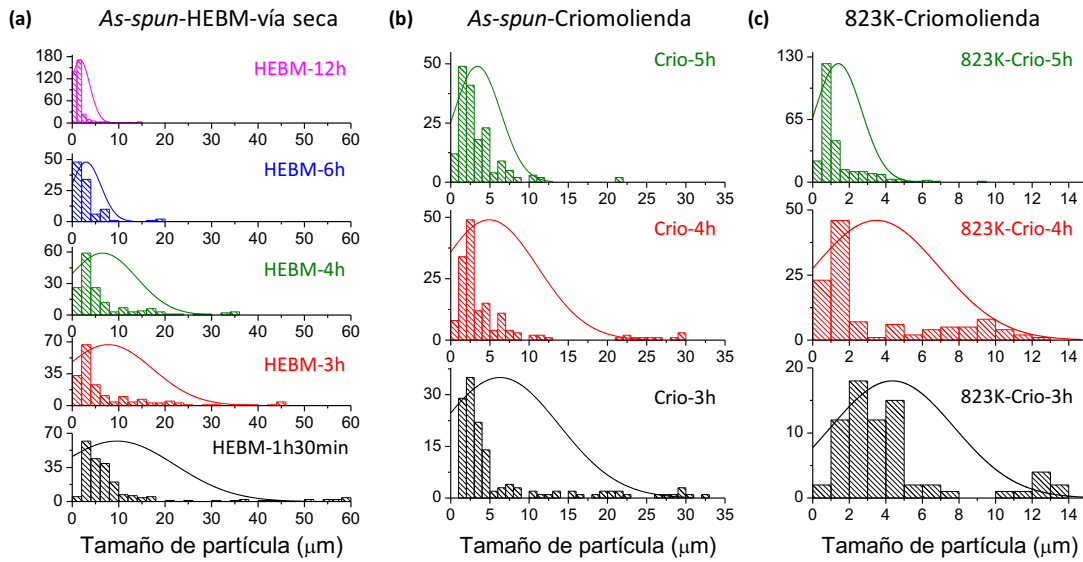


Fig.3.10. Histogramas del tamaño de partícula de muestras de polvo de cinta $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ amorfa y nanocristalina obtenido mediante HEBM por vía seca en a) y criomolienda en b) y c).

A partir de los histogramas mostrados es posible observar, que el tamaño de partícula obtenido empleando cintas de aleación de base FeCo es inferior. En la Fig. 3.11., se muestra la evolución del tamaño de partícula máximo (d_{max}) y mínimo (d_{min}) en función del tiempo de las cintas de la aleación $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ en a) y c) y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ en b) y d), según los distintos métodos de obtención desarrollados.

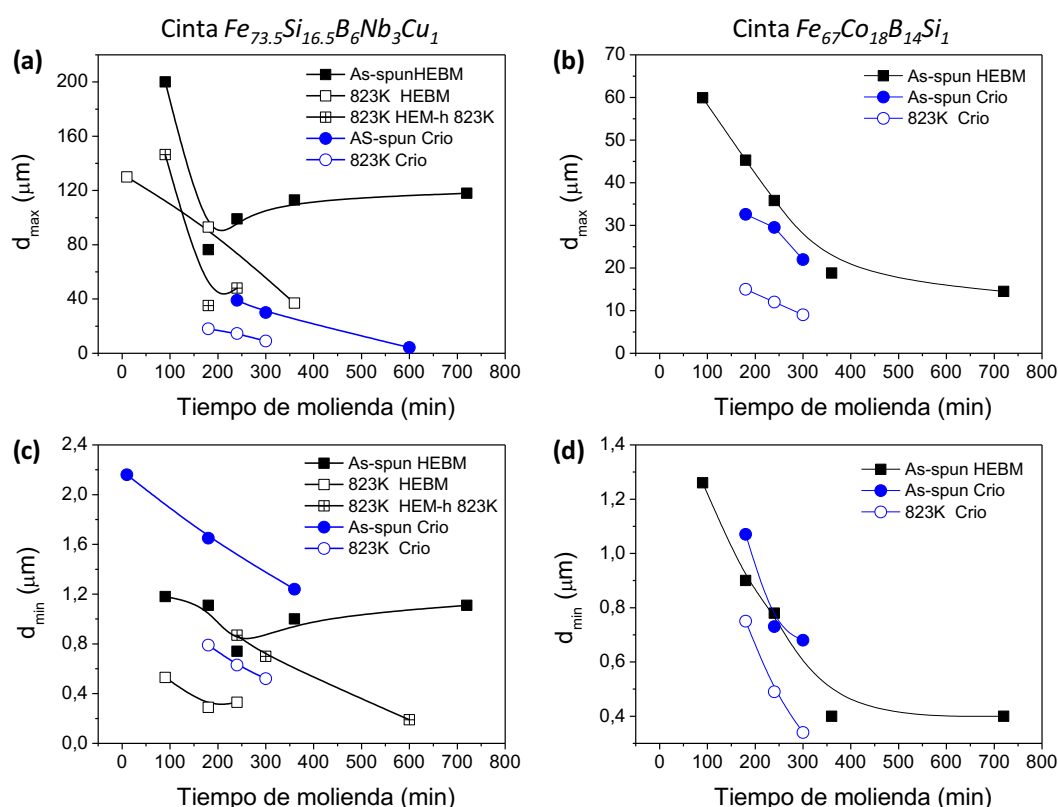


Fig. 3.11. Evolución del tamaño de partícula máximo (d_{max}) y mínimo (d_{min}) en función del tiempo de las cintas de la aleación $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ en a) y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ en b), según los distintos métodos de obtención desarrollados.

Mediante el desarrollo de moliendas de alta energía se producen muestras con un amplio intervalo de partículas, obteniéndose tamaños comprendidos entre 1 y 200 μm. Por otro lado, al desarrollar moliendas por vía húmeda, se ha conseguido obtener muestras más pequeñas y con partículas más dispersas, caracterizadas por un intervalo de tamaños comprendido entre 0.4 y 160 μm. Gracias a la molienda a baja temperatura, se ha conseguido obtener muestras homogéneas con partículas de menor tamaño que mediante los otros métodos y con un aspecto redondeado. Así, a partir de las gráficas e imágenes SEM recogidas a lo largo de este apartado, se presenta la criomolienda como una técnica de procesamiento que permite optimizar el tiempo de molienda necesario para obtener muestras con un tamaño promedio inferior a 1 μm, empleando así 5 h en lugar de las 12 h necesarias con HEBM, o las 10 h con HEBM por vía húmeda.

Por otro lado, si se comparan las muestras obtenidas con ambos tipos de aleaciones se observa que, para un mismo tiempo de molienda, las muestras de polvo de cintas de $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ son inferiores a las obtenidas con cintas de $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$. De este modo, en la Tabla 3.2. se recoge el tamaño máximo, mínimo y promedio óptimo obtenidos mediante cada tipo de

molienda (HEBM, HEBM-h y criomolienda) de cintas amorfas y nanocristalinas de las aleaciones $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$.

Tabla 3.2. Tamaño de partícula de las muestras de polvo de cinta obtenidas.

<i>Muestra</i>	<i>Max (μm)</i>	<i>Min (μm)</i>	<i>Promedio (μm)</i>
<i>Cinta $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$</i>			
<i>12h-HEBM</i>	118.0	1.1	8.7
<i>4h-HEBM-h</i>	48.0	0.3	2.4
<i>5h Crio</i>	30.0	0.7	3.1
<i>10h-Crio</i>	4.2	0.2	1.0
<i>823K-6h-HEBM</i>	37.0	1.2	5.0
<i>823K-5h-Crio</i>	10.0	0.5	1.0
<i>Cinta $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$</i>			
<i>12h-HEBM</i>	25.0	0.4	1.1
<i>5h Crio</i>	21.0	0.6	2.5
<i>823K-5h-Crio</i>	9.0	0.3	0.9

3.3.1.2. Evolución microestructural. Caracterización mediante DRX y TEM.

En este apartado se muestran los resultados correspondientes a la caracterización estructural del polvo de cinta obtenido a partir de las distintas técnicas de molienda mecánica de bolas empleadas. Así pues, mediante difracción de rayos X se ha estudiado la evolución del estado amorfo a nanocristalino, y a partir de imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), se ha podido analizar en detalle la evolución de la microestructura de las muestras de polvo de cinta, de ambos tipos de aleaciones, en función del tiempo de molienda y del tipo de técnica empleada.

En la Fig. 3.12., se muestra una comparativa de la evolución de los patrones de difracción de rayos X de polvo de cintas de $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ -en estado inicial amorfo y nanocristalino-

obtenido mediante molienda mecánica de alta energía por vía seca en a) y b), y mediante criomolienda en c) y d).

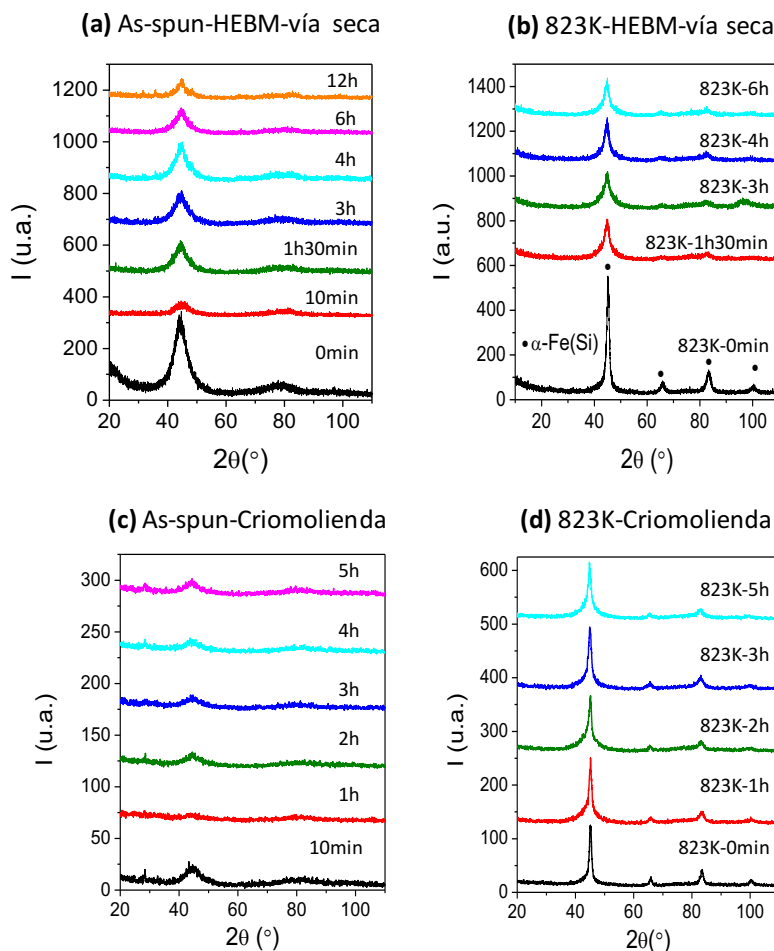


Fig.3.12. Comparativa de los patrones de difracción de rayos X correspondientes al polvo de cinta de $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ -inicialmente amorfa o nanocristalina- obtenido mediante HEBM en a) y b) y mediante criomolienda en c) y d).

Como se observa en los difractogramas mostrados, en el caso de las cintas inicialmente amorfas, el tiempo de molienda produce la pérdida total del único halo observable, que está en torno a $44-45^\circ$ y que puede identificarse para todos los casos con una fase Fe_3Si . Por otro lado, en el caso de las cintas tratadas de manera previa a la molienda, independientemente del tiempo de molienda, estas muestras presentan picos intensos cristalinos de fase $\alpha-Fe_3Si/\alpha-Fe$ bcc [13,42]. Estos picos se ensanchan de manera progresiva a medida que aumenta el tiempo de molienda, lo que supone un aumento del porcentaje amorfo en las muestras.

De esta forma, tanto en el caso de que la cinta precursora sea amorfa como nanocristalina, e independientemente del tipo de técnica de molienda escogida, los defectos introducidos al chocar las bolas contra el material producen la amorfización de las muestras de manera continuada según aumenta el tiempo de molienda.

Por otro lado, se han analizado también los patrones de difracción de rayos X del polvo de cinta de la aleación $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$. En la Fig. 3.13., se recoge la evolución de los picos de difracción de polvo de estas cintas -en estado inicial amorfo y nanocristalino- obtenido mediante molienda mecánica de alta energía por vía seca en a) y b), y mediante criomolienda en c) y d).

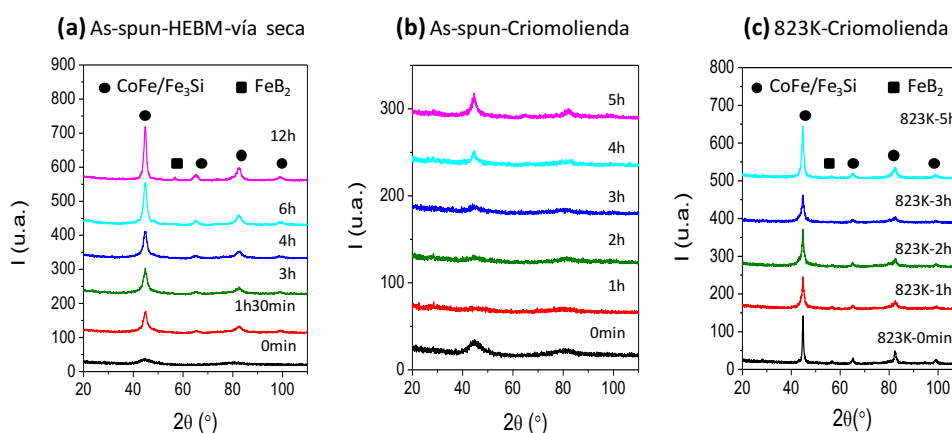


Fig.3.13. Comparativa de los patrones de difracción de rayos X correspondientes al polvo de cinta de $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ -inicialmente amorfa o nanocristalina- obtenido mediante HEBM en a) y mediante criomolienda en b) y c).

El proceso de molienda modifica por tanto el estado amorfo inicial de la cinta, observándose una evolución del estado amorfo a cristalino, al igual que la aparición de picos de nuevas fases a medida que aumenta el tiempo de molienda. Esta cinta en el estado amorfo inicial se caracteriza por dos halos principales en 45° y 82° aproximadamente, que pueden identificarse con la coexistencia de dos fases CoFe/Fe₃Si. En el caso de la molienda tipo HEBM, observamos que tras 1 h 30 min de molienda aparece otro pico de las mismas fases en un ángulo 2θ igual a 67° aproximadamente. Y si continuamos aumentando el tiempo de molienda hasta llegar a las 12h, en 56° aproximadamente, que corresponde a una fase FeB₂. Sin embargo, en el caso de la criomolienda de cinta amorfa, Fig. 3.13. b., el proceso de cristalización de la muestra es mucho más lento, necesitándose de hasta 5h para poder observar un claro aumento de la intensidad de los picos.

Por otro lado, y al igual que ocurriría con las cintas de base Fe, si la cinta amorfa se nanocristaliza antes de molerla, a medida que aumenta el tiempo de molienda no se observan nuevas fases con elementos metaloides, sólo se observan los mismos picos iniciales. Si nos fijamos en la Fig.

3.13.c., los picos de la muestra tratada a 823 K -superior a la temperatura del segundo pico de cristalización exotérmico que caracteriza a esta aleación [16], mostrado en el DSC de la Fig. 3.1.b.- y criomolido entre 1 y 5 h, se corresponden con las mismas fases del estado cristalino original de la cinta, $\text{CoFe/Fe}_3\text{Si/FeB}_2$.

El hecho de no encontrar fases adicionales tras la molienda de las cintas nos hace ver que los elementos metaloides se mantiene estables en las fronteras de grano.

A partir de los patrones de difracción mostrados para las cintas de base Fe y FeCo, el proceso de molienda en el primer caso produce un ensanchamiento de los máximos de difracción debido a la formación de defectos e imperfecciones durante este proceso. Sin embargo, en el segundo caso, la intensidad de la molienda mantiene o aumenta la intensidad de los picos. De tal modo que, si hacemos uso de la ecuación de Scherrer, ec 2.4., mostrada en el capítulo 2, es posible estimar el tamaño de cristal medio de las muestras de polvo de cinta obtenido. En la Fig. 3.14. se muestra la evolución del tamaño de cristal en función del tiempo de molienda (D) para las muestras de polvo de cinta de las aleaciones en $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{16.5}\text{B}_6\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ a) y $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$ en b) obtenidos mediante HEBM y criomolienda.

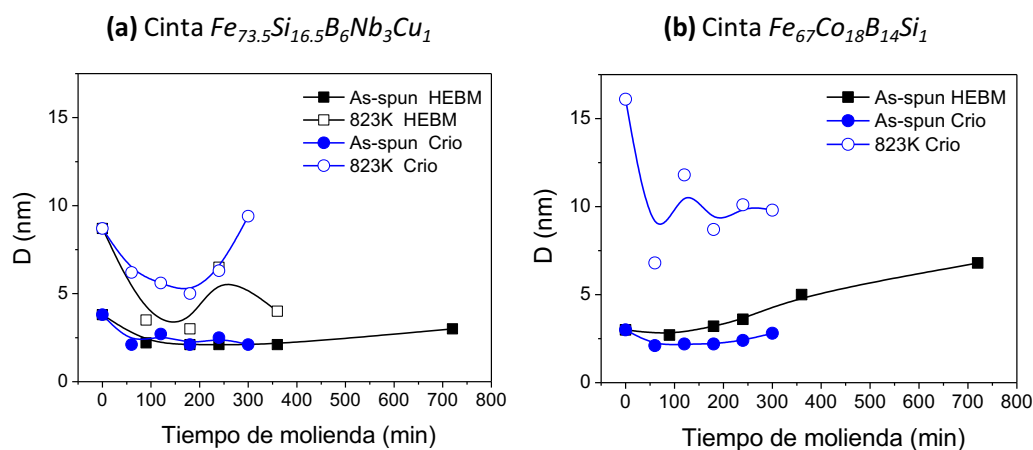


Fig. 3.14. Evolución del tamaño de cristal (D) en función del tiempo de molienda de polvo de cinta de $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{16.5}\text{B}_6\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ a) y $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$ en b) obtenidos mediante HEBM y criomolienda.

A partir de las gráficas mostradas se puede observar que el tamaño de cristal en las muestras de polvo de cintas de base FeCo es superior, independientemente del proceso de obtención escogido. Logrando así valores comprendidos entre 5 y 10 nm. Por otro lado, en el caso de las cintas de base Fe, se obtuvieron valores comprendidos entre 2 y 10 nm. Presentando tamaños de cristal superiores en las muestras que fueron nanocristalizadas de manera previa a la molienda, o en las muestras obtenidas por criomolienda.

Para poder analizar con mayor detalle el efecto de los distintos tipos de moliendas realizadas sobre la microestructura de las muestras de polvo de cinta, se han obtenido varias imágenes mediante microscopía electrónica de transmisión. Así, en la Fig. 3.15. se recogen distintas imágenes TEM de muestras de cintas inicialmente nanocristalinas, mostrando la evolución de las muestras en función del tiempo de criomolienda de ambos tipos de aleaciones.

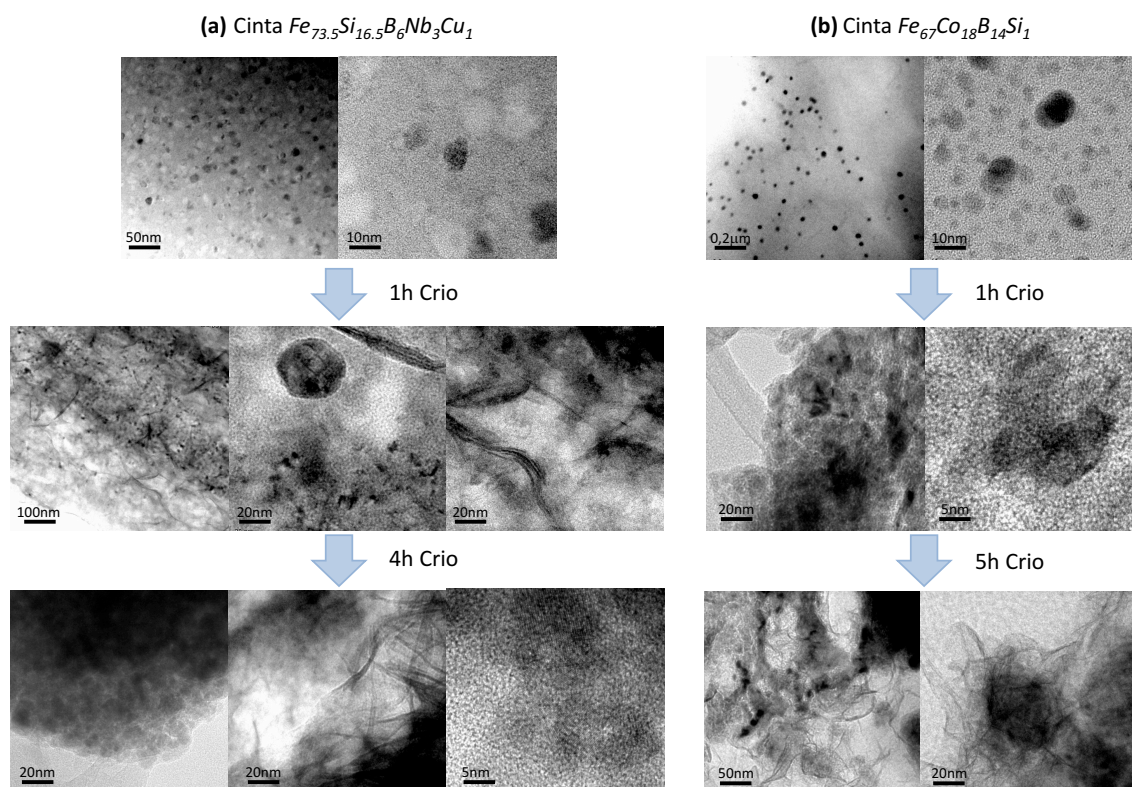


Fig. 3.15. Imágenes que muestran la influencia de la criomolienda en la microestructura de cintas nanocristalinas de $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ en a) y de $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ en b).

Este tipo de cintas poseen una microestructura caracterizada por una matriz amorfa residual con nanocristales de unos 10-20 nm, como se aprecia en las Fig. 3.15. a y b. A medida que aumenta el tiempo de criomolienda se observa como el tamaño de los cristales con forma esférica disminuye, llegando a tamaños de 5 nm. Además, es posible encontrar zonas con forma de láminas de unos 20-30 nm con planos cristalinos, aumentando la presencia de estas en las muestras a medida que el tiempo de molienda es mayor. La presencia de este tipo de formaciones laminares en muestras criomolidas ha sido reportada por varios autores [43,44].

Por otro lado, si nos fijamos en la evolución con el tiempo de criomolienda de las cintas de base Fe, se observa que el contenido en esferas se hace mayoritario frente al de las láminas. Sin

embargo, en el caso de las muestras de cinta de base FeCo las láminas aumentan, observándose que las esferas están formadas por láminas enrolladas.

Para poder estudiar si existe diferencia composicional entre las esferas y las láminas observadas, se ha realizado un análisis cuantitativo EDX de estas zonas. Así, en la Fig. 3.16 se muestra el detalle de las esferas y láminas cristalinas presentes en las muestras de polvo criomolido, además se incluye una gráfica que representa el porcentaje atómico de Si y Fe presente en cada una de estas zonas. Los valores recogidos representan el valor medio de las distintas imágenes analizadas.

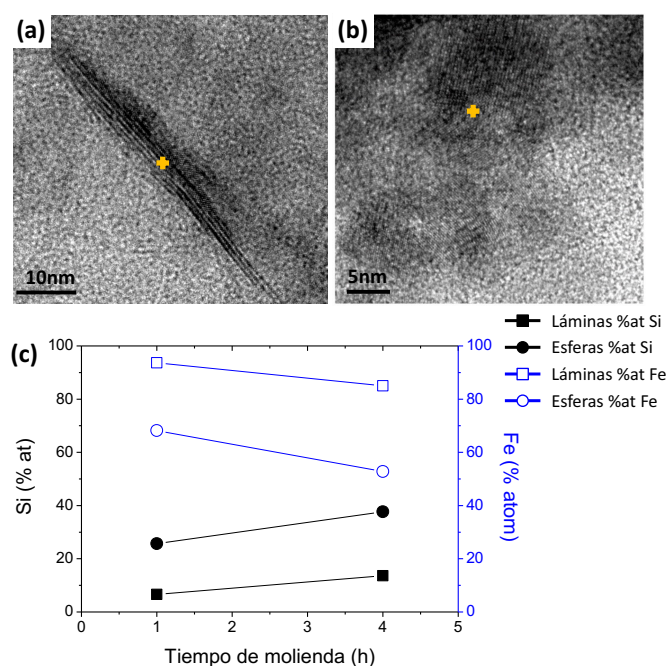


Fig. 3.16. Imágenes TEM de láminas y esferas presentes en las muestras de polvo de cinta nanocristalina de $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ obtenidas por criomolienda en a) y b), respectivamente, representación del % atómico de Si y de Fe en función del tiempo de criomolienda presente en las esferas y las láminas en c).

A partir de los datos mostrados, se observa que las esferas cristalinas presentan un mayor contenido en Si que las láminas. Adicionalmente se observa, tanto en las láminas como en las esferas, que el contenido de Si aumenta a medida que el tiempo de criomolienda es superior.

Po el contrario, las muestras policristalinas obtenidas mediante molienda de alta energía (HEBM) no presentan zonas laminares cristalinas, sino que se caracterizan por estar formadas por una matriz o región intergranular amorfa con cristales de tamaño nanométrico incluidos en ella, que caracteriza a este tipo de materiales nanocristalinos. La evolución con el tiempo de molienda a temperatura ambiente puede observarse en las imágenes TEM recogidas en la Fig.

3.18. En ellas se recogen varias muestras de polvo de cinta nanocristalina de la aleación $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ obtenido tras 1 h en a) y tras 12 h en b) de molienda de bolas de alta energía por vía seca (HEBM).

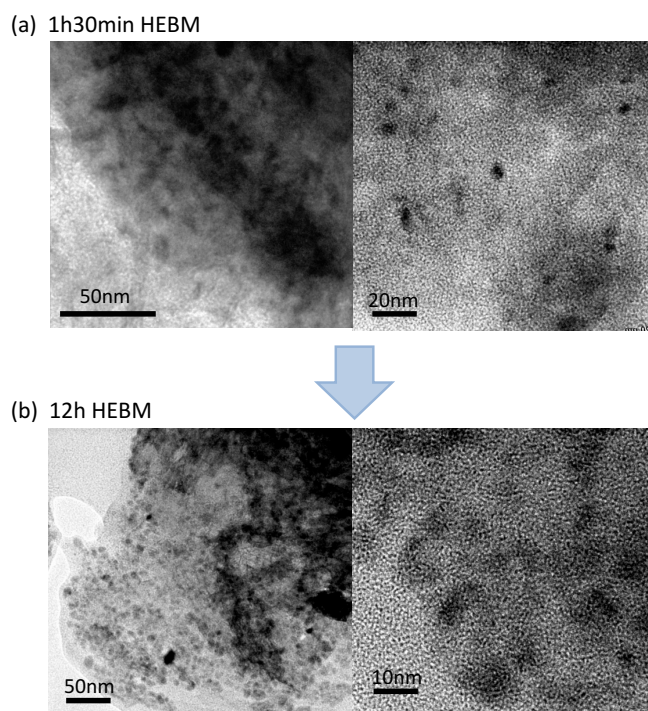


Fig. 3.18. Imágenes de polvo de cinta nanocristalina de $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ obtenido tras 1 h en a) y tras 12 h en b) de molienda de bolas de alta energía por vía seca (HEBM).

A partir de estas imágenes, se puede observar una microestructura muy diferente a la obtenida en las muestras de polvo criomolido. Así, en el polvo de cinta obtenido tras 1 h 30 min, Fig. 3.18.a., se aprecia una matriz amorfa sobre la que han crecido algunos cristales de 10 nm. A medida que aumenta el tiempo de molienda se puede apreciar que el porcentaje en volumen de nanocristales intermetálicos aumenta de forma muy significativa. El tamaño de los nanocristales tras 12 h de molienda es de unos 5-10 nm.

3.3.2. Caracterización magnética de baja frecuencia.

En este apartado se recoge el estudio de las propiedades magnéticas de baja frecuencia que presentan las muestras de polvo de cinta obtenido a temperatura ambiente. Las cintas amorfas de $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ empleadas, presentan en su estado previo a la molienda un comportamiento ferromagnético blando, caracterizado por un campo coercitivo de aproximadamente 17 Oe y una imanación de saturación comprendida entre 120 y 150 emu/g. En

la Fig. 3.19. se muestra una comparativa de los ciclos de histéresis de estas cintas en estado amorfo (*As-spun*) y nanocristalino (823 K 1 h) obtenidos a temperatura ambiente y para un campo máximo aplicado de 2T.

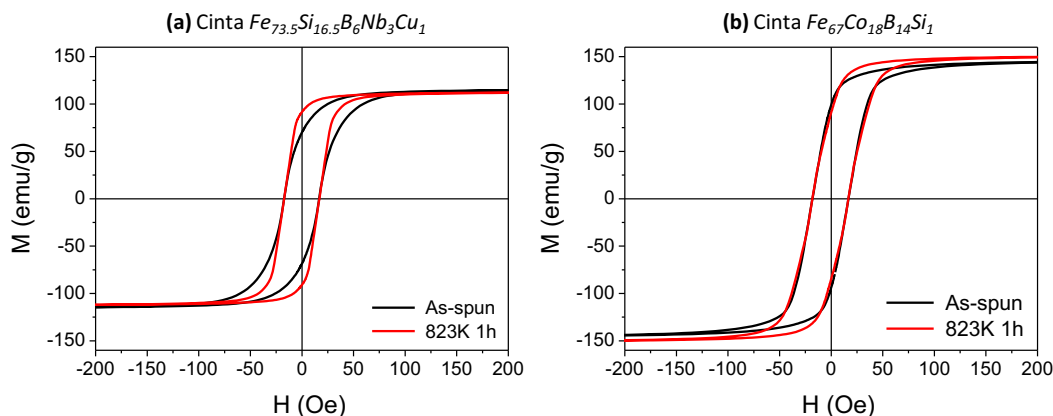


Fig. 3.19. Comparativa de los ciclos de histéresis a 300 K de cintas de aleación $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ en estado amorfo (*As-spun*) y nanocristalino (823 K 1 h).

A continuación, se recoge el estudio de las propiedades magnéticas de baja frecuencia a temperatura ambiente del polvo de cinta obtenido mediante las distintas técnicas de molienda desarrolladas: HEBM, HEBM-húmedo y criomolienda. De forma que se evalúa la variación del campo coercitivo (H_c) y la imanación de saturación (M_s) de estas muestras en función de distintos aspectos, como son: el estado previo de las cintas -amorfa o nanocristalina-, el tamaño de cristal, el tamaño promedio de partícula o el tiempo y tipo de molienda desarrollados.

La influencia de la variación de la microestructura en las propiedades magnéticamente blandas de materiales amorfos o nanocrystalinos ha sido ampliamente reportada [24,45,46,47,48,49,50]. En este apartado se muestra la mejora de dichas propiedades de polvo de cinta gracias a la optimización de su microestructura mediante distintos tipos de molienda, con lo que se han obtenido muestras que presentan valores de campo coercitivo inferiores a 100 Oe y valores de imanación de saturación superiores a los valores iniciales.

En la Fig. 3.20. se recoge una comparativa de los ciclos de histéresis que presentan las muestras de polvo de cinta de $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ en a) y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ en b) -en estado amorfo (*As-spun*) y nanocristalino (823 K)- obtenido tras 4h de HEBM y Criomolienda.

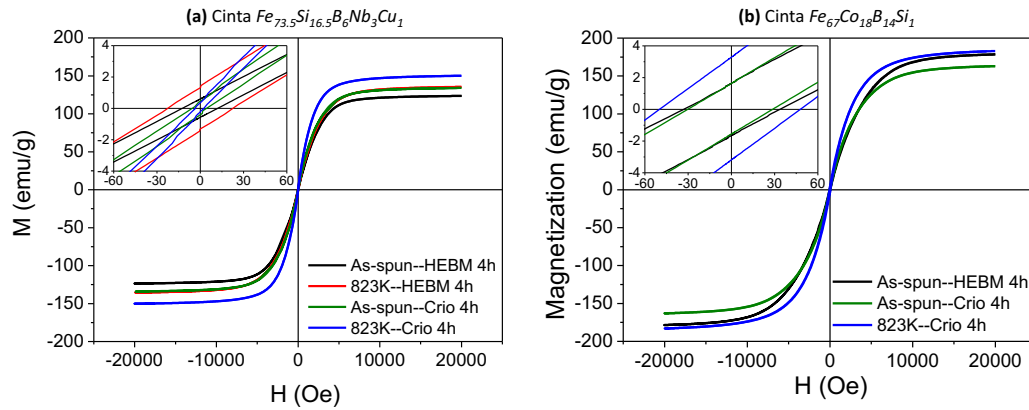


Fig. 3.20. Comparativa de los ciclos de histéresis de polvo cinta de base Fe en a) y base FeCo en b) -inicialmente amorfas o nanocristalinas- obtenido tras 4h de HEBM y criomolienda.

A partir de la comparativa mostrada, se observa como los ciclos de las muestras criomolidas presentan un valor de imanación de saturación y de campo coercitivo superior en el caso de las muestras de base FeCo [51]. Se observa igualmente cómo se obtienen distintos comportamientos magnéticamente blandos en función del tipo de molienda empleado. Puede apreciarse que para un mismo tiempo de molienda se obtiene un mejor comportamiento (menor campo coercitivo y mayor imanación de saturación) en el caso de las muestras criomolidas. Este tipo de muestras además poseen un tamaño de cristal superior y un tamaño de partícula promedio inferior a las obtenidas mediante HEBM.

A continuación, en la Fig. 3.21. se muestra la evolución del campo coercitivo (H_c) en a) y b), de la imanación de saturación (M_s) en c) y d) en función del tiempo de molienda del polvo de ambos tipos de aleaciones obtenido mediante molienda de alta energía por vía seca y húmeda (HEBM, HEBM-h) y por criomolienda.

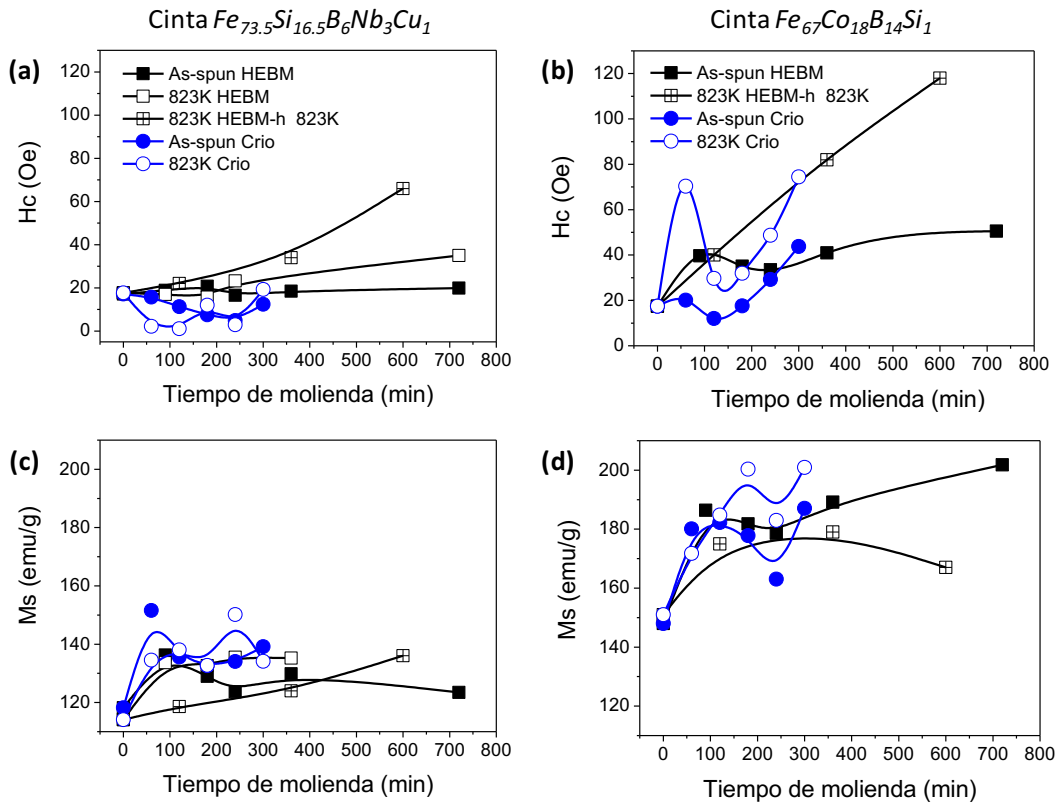


Fig. 3.21. Evolución de H_c y M_s en función del tiempo de molienda del polvo de cinta de aleación $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ obtenido mediante distintos métodos.

De manera general en las muestras de polvo de cinta de base FeCo, se observa que los valores de imanación y de campo coercitivo son superiores a los de las cintas de base Fe. En ambos casos, el valor del campo coercitivo y de la imanación aumentan a medida que avanza el tiempo de molienda.

La evolución de la coercitividad en función del tiempo de molienda de estas muestras sucede en dos etapas. Una primera, como hasta 5h de molienda, que se lleva asociada un refinamiento del tamaño de partícula de las muestras, así como una disminución del tamaño de cristal de las muestras. En esta etapa, H_c se mantiene prácticamente constante en el caso de las muestras de base Fe criomolidas, obteniendo valores entre 3 y 25 Oe, y en el caso de las muestras molidas mediante alta energía (HEBM seca o húmeda), los valores observados son ligeramente superiores, entre 17 y 25 Oe. La segunda etapa en la que los granos tienden a aglomerarse (HEBM vía seca) o refinarse (HEBM vía húmeda), el valor de la coercitividad aumenta fuertemente llegando a valores de hasta 80 Oe. En el caso de las muestras de base FeCo, se observa la misma tendencia, pero siendo la magnitud del campo coercitivo obtenido en las muestras es superior. Esto se puede ser debido a la formación de boruros para tiempos de

molienda superiores a 5h y principalmente, a que el valor de la constante de anisotropía magnetocristalina del Co ($K_1=0.53 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$) es superior a la del Fe ($K_1=0.048 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$).

El aumento del campo coercitivo en muestras de polvo molido puede deberse a la elevada cantidad de tensiones introducidas durante la molienda que provoca una elevada densidad de dislocaciones y/o a la reducción del tamaño promedio de partícula. Hernando *et al.* [24], comentaron la relación entre el campo coercitivo y la microestructura en muestras de polvo de cinta nanocristalina, mostrando un aumento del campo coercitivo a medida que el tamaño de partícula disminuye. Además, en este tipo de muestras en las que $D < L_{ex}$, considerando que $D < 20\text{nm}$, el modelo de anisotropía aleatoria propuesto por Herzer [5] establece una dependencia entre el tamaño de cristal y el valor del campo coercitivo y de la permeabilidad como $H_c \propto D^6$ y $\mu \propto 1/D^6$.

Por otro lado, el aumento de los valores de imanación en el polvo de cinta a medida que aumenta el tiempo de molienda, se deben a que el proceso de molienda acelera el proceso de nanocristalización de las muestras, aumentando así el contenido de fases Fe y FeCo cristalinas. Obteniendo valores de 150 y 200 emu/g en el polvo de cinta de base Fe y FeCo, respectivamente. Los valores de imanación de saturación son superiores en el caso de las cintas de aleación $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ debido a la adición de Co [52].

En la Tabla 3.3. se recogen las características microestructurales -tamaño de partícula (d) y de cristal (D)- y magnéticas -campo coercitivo (H_c), e imanación de saturación (M_s)- de las muestras obtenidas en este apartado.

Tabla 3.3. Valores característicos de las muestras de polvo obtenidas

<i>Muestra</i>	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	$d_{promedio}$ (μm)	D (nm)
<i>Cinta $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$</i>				
As-spun-HEBM vía seca 1h30min-12h	18-20	136-123	9.0-8.0	2.2-3.0
823K-HEBM-vía seca 1h30min-12h	17-35	133-135	7.0-5.0	3.5-4.0
823K-HEBM-vía húmeda 1h30min-10h	22-66	118-136	2.0-2.4	--
As-spun-Criomolienda 1-5h	16-10	152-140	7.0-3.0	2.1-2.5
823K-Criomolienda 1-5h	2-19	134-150	6.0-1.0	6.2-9.4
<i>Cinta $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$</i>				
As-spun-HEBM vía seca 1h30min-12h	40-50	186-202	6.0-1.1	2.7-6.8
823K-HEBM-vía húmeda 1h30min-10h	40-118	120-167	--	--
As-spun-Criomolienda 1-5h	30-74	180-187	4.0-2.5	2.1-2.8
823K-Criomolienda 1-5h	20-44	172-201	3.0-0.9	6.8-9.8

3.4. MICROHILOS AMORFOS

En este apartado se ha empleado la molienda mecánica de bolas de alta energía (HEBM) por vía seca para obtener microhilos magnéticos amorfos de la aleación $Fe_{89}B_1Si_3C_3Mn_4$ con longitudes inferiores a 2mm. Este polvo ha sido empleado en la obtención de materiales absorbentes de radar como se muestra en el capítulo 4.

El microhilo ha sido fabricado por la empresa Micromag 2000 S.L. [53] mediante la técnica de enfriamiento ultrarrápido modificado por *Taylor–Ulitovsky* [54,55], seguidamente los microhilos fueron cortados en longitudes de 2 mm. A continuación, se molieron durante tiempos comprendidos entre los 10 s y 4 h en el caso de los microhilos amorfos, y entre 10 y 90 min en el caso de los microhilos nanocristalinos. El proceso realizado para la obtención del polvo de microhilo se muestra en la Fig. 3.11.

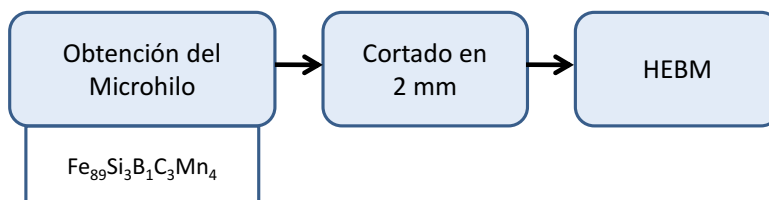


Fig. 3.11 Esquema del proceso de obtención del polvo de microhilo magnético.

3.4.1. Caracterización microestructural

En los apartados anteriores se ha mostrado como el aleado mecánico permite disminuir el tamaño de las muestras a medida que aumenta el tiempo de molienda, empleándose esta técnica para disminuir la longitud de los microhilos manteniendo su aspecto alargado. En la Fig. 3.12. se muestra la evolución de la longitud de los microhilos de $Fe_{89}B_1Si_3C_3Mn_4$ en función del tiempo de molienda mediante las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido en a), y los histogramas de la longitud de los microhilos correspondiente a distintos tiempos de molienda en b).

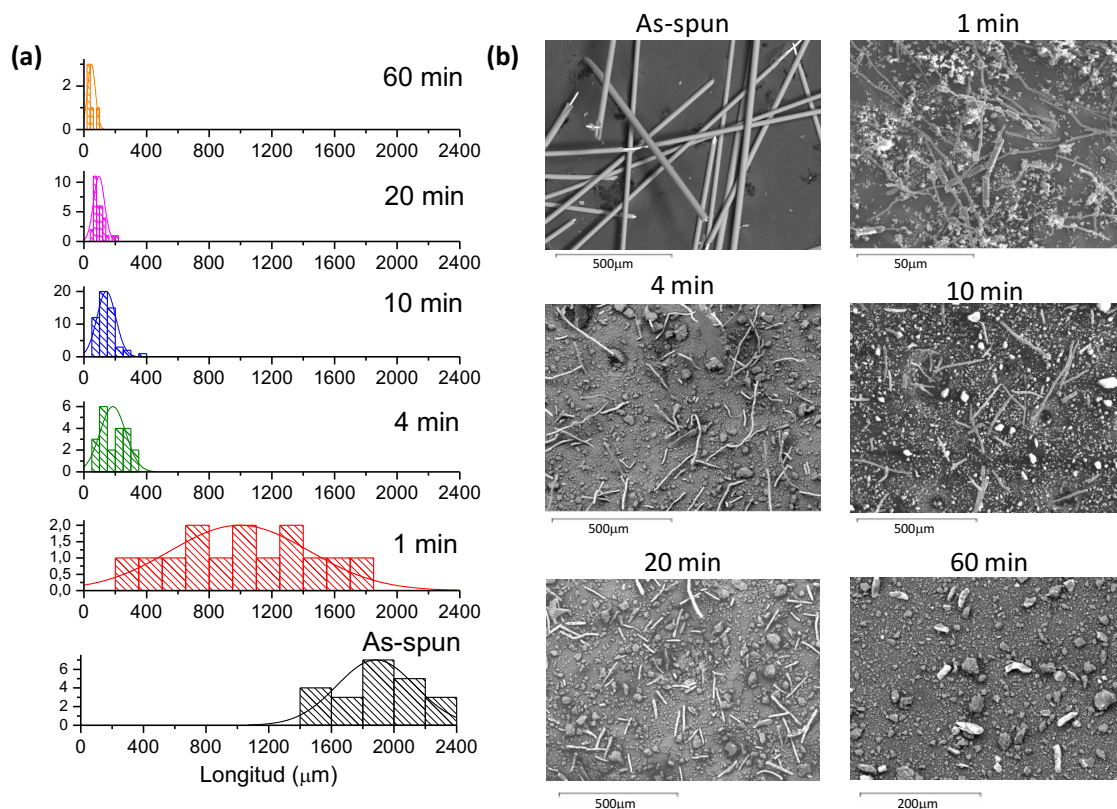


Fig.3.12. Histogramas en a) e imágenes SEM en b) de polvo de microhilo de $\text{Fe}_{89}\text{B}_1\text{Si}_3\text{C}_3\text{Mn}_4$ obtenido para tiempos de molienda comprendidos entre 1 y 60 min.

A medida que aumenta el tiempo de molienda es posible observar como la dispersión del tamaño de los microhilos se hace más pequeña. De manera que es posible observar una evolución en los valores promedios de longitud de los microhilos molidos entre 10 s y 240 min, de entre las 1500 y 40 μm respectivamente.

Al inicio de la molienda, el impacto de las bolas contra la frágil cubierta de pírex hace que ésta se desprenda, quedando libre la aleación en forma de fibra. Seguidamente, al aumentar el tiempo de molienda la aleación disminuye de manera progresiva de longitud y el pírex queda separado en forma de polvo de la misma. El aspecto alargado de las fibras transcurridos 50 min de molienda comienza a desaparecer, pasando a estructuras de tipo esferoide. Si continuamos moliendo hasta llegar a 4 h, la parte metálica y el pírex vuelven a unirse. En la Fig. 3.13. se representan los valores promedios de la longitud y el diámetro de la aleación de los microhilos en función del tiempo de molienda, mostrándose también distintas imágenes del aspecto de los microhilos molidos. Las imágenes fueron obtenidas mediante electrones retrodispersados, lo que permite distinguir la aleación del pírex, zonas en gris brillante y en gris oscuro respectivamente.

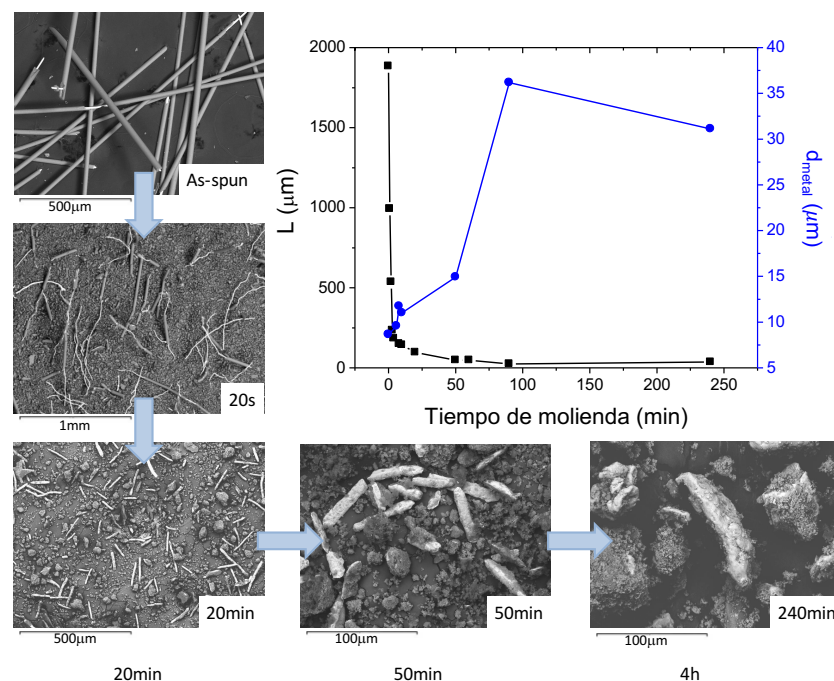


Fig. 3.13. Imágenes de microhilos de $Fe_{89}B_1Si_3C_3Mn_4$ y curva de la evolución de la longitud y diámetros promedios de los microhilos con el tiempo de molienda.

En un inicio, los microhilos se caracterizan por ser filamentos metálicos recubiertos de pírex, con un diámetro total de 25 µm e interior de 8 µm. A medida que aumenta el tiempo de molienda disminuye la longitud y la aleación comienza a quedarse libre. Para tiempos de 20 min es posible obtener un tamaño homogéneo de microhilos sin cubierta de 100 µm y un diámetro igual al inicial. Si continuamos moliendo hasta los 50 min de molienda, se empieza a observar la unión del pírex y de la aleación comentada anteriormente, y las fibras comienzan a evolucionar a esferoides con longitudes de 50 µm y diámetro de 20 µm aproximadamente. Por último, tras 4 h de molienda sólo se observan aglomerados de aleación y el pírex, perdiendo la forma cilíndrica que caracteriza los microhilos completamente y adquiriendo una forma redondeada con tamaños promedios de 40 µm.

Desde el inicio de la molienda el pírex se separa de la fibra metálica quedando disperso alrededor en formas redondeadas. Si se analiza en detalle las zonas de pírex en forma de polvo, es posible observar que, para tiempos superiores a 50 min, la aleación y el pírex se unen. En la Fig. 3.14. se presenta una imagen de una muestra de polvo de microhilo obtenido tras 90 min de molienda. Además, se realizó un análisis composicional lineal de una zona donde es posible observar la unión entre el vidrio y las fibras metálicas. Este permite representar el porcentaje atómico de cada elemento en la zona elegida, por lo que se muestra el contenido de los elementos principales del pírex (SiO_2) en b) y c), y el Fe como elemento base de la aleación metálica, en d).

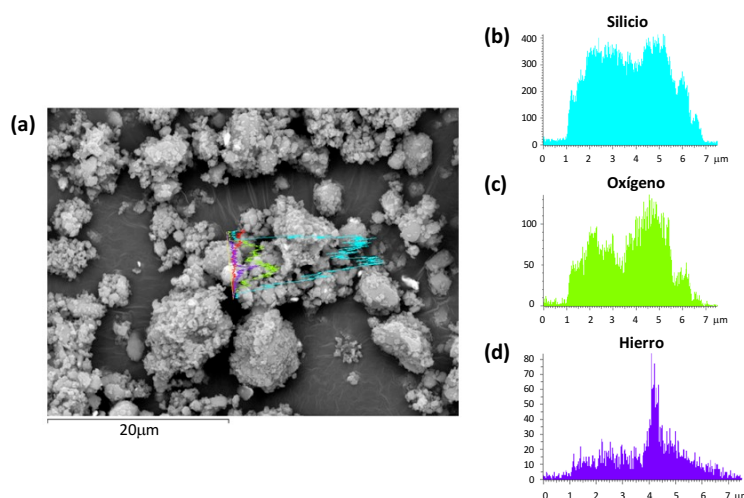


Fig. 3.14. Imagen de una muestra obtenida tras 90 min de molienda en a), y resultado del análisis de composición linear realizado para los distintos elementos principales que componen estos microhilos, Si en b), O₂ en c) y Fe en d).

La molienda mecánica, además de modificar el aspecto de los microhilos, puede modificar el estado inicialmente amorfo debido a la intensidad de los impactos de las bolas contra el material que ocurren durante el proceso, unido esto al aumento de la temperatura en el interior a medida que aumenta el tiempo de molienda. Mediante difracción de rayos X ha sido posible seguir la evolución de la microestructura del polvo de microhilo obtenido. En la Fig. 3.15. se muestran los diversos patrones de difracción obtenidos para cada muestra.

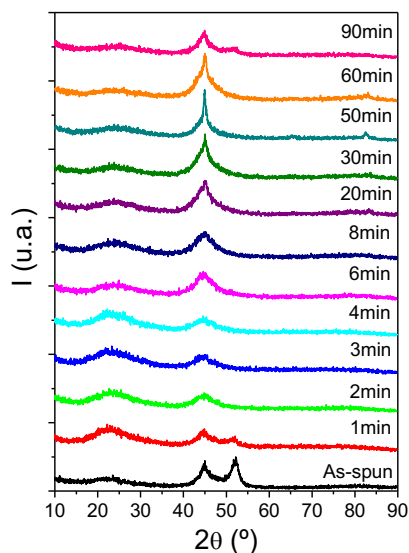


Fig. 3.15. Patrones de difracción de rayos X para muestras de polvo de microhilo de $Fe_{89}B_1Si_3C_3Mn_4$ obtenido para tiempos de molienda comprendidos entre 1 y 90 min comparados con el estado inicial del microhilo, *As-spun*.

A partir de los patrones de difracción mostrados, se observa cómo las muestras de polvo de microhilo permanecen amorfas independientemente del tiempo de molienda. Las muestras se caracterizan por un primer halo amorfo que se observa para un ángulo de 22° aproximadamente y que corresponde con la presencia del pírex, SiO_2 . Se observan también dos picos más, uno en torno a 45° , que corresponde con $\text{Fe/Fe}_3\text{Si/Fe}_3\text{Mn}$ principalmente, y otro cerca de 52° , y que corresponde con Mn.

Al inicio de la molienda prácticamente desaparecen los picos observados en el estado As-spun. Pero seguidamente, el pico en torno a 45° comienza a aumentar su intensidad de manera progresiva. Observando que, tras 90 min, el tercer pico aparece nuevamente, coincidiendo con aquellos tiempos en los cuales la aleación y el pírex se han aleado nuevamente.

3.4.2. Caracterización magnética.

En este apartado se recoge la caracterización magnética de las muestras de microhilo molido realizada a partir de la medida de los ciclos de histéresis a temperatura ambiente y para campos magnéticos aplicados de un valor máximo de 2 T.

Algunos autores han evaluado cómo el campo coercitivo y el de inversión dependen de manera inversa con la relación de aspecto entre el radio metálico y radio total (ρ) [56,57,58]. La longitud de los microhilos es un factor que afecta al proceso de inversión de la imanación en microhilos biestables, puesto que modifica la estructura de los dominios de cierre que tienen lugar para minimizar la energía magnetostática [59,60,61,62].

El proceso de molienda permite modificar la longitud de los microhilos, por ello, en este apartado se ha analizado la influencia del tamaño de las muestras en los valores que presentan de campo coercitivo (H_c) y de inversión (H_{sw}). En la Fig.3.16. se muestran los distintos ciclos de histéresis y un detalle del primer cuadrante de estos, correspondientes a las muestras de polvo de microhilo de $\text{Fe}_{89}\text{B}_1\text{Si}_3\text{C}_3\text{Mn}_4$ obtenidas para distintos tiempos de molienda. Los datos se muestran normalizados respecto del valor de imanación de saturación.

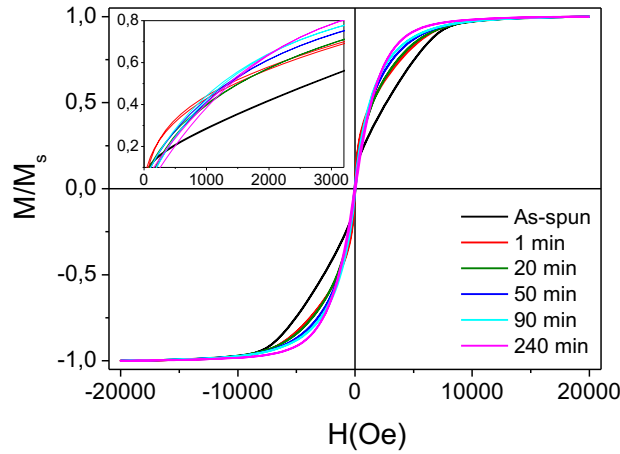


Fig. 3.16. Ciclos de histéresis medidos a temperatura ambiente de muestras de polvo de microhilo molido de $Fe_{89}B_1Si_3C_3Mn_4$.

El principal aspecto que destaca de los ciclos de histéresis representados es el hecho de que no presentan biestabilidad, esto se debe principalmente a la longitud de los microhilos empleados, que es inferior a 2 mm. Esto concuerda con las observaciones de otros autores [20,62] que analizan cómo la longitud de las muestras influye en el proceso de inversión de la imanación de los microhilos debido a la longitud finita de los dominios de cierre. Por ello, a continuación, se estudia la variación del campo coercitivo y de la pendiente de los ciclos de histéresis medidos.

Como se ha mostrado en el apartado anterior, a medida que aumenta el tiempo de molienda la longitud de los microhilos disminuye y su aspecto varía de alargado a esferoidal. Por ello, el factor desimanador juega un papel importante en el valor de la anisotropía de forma de las muestras, modificando el proceso de inversión de su imanación. El campo de inversión (H_{sw}) representa el campo necesario para invertir la imanación y puede expresarse a partir de la ec. 3.1. como [56]:

$$H_{sw} = \gamma(\lambda_s \sigma)^{1/2} - H_d \quad [3.1.]$$

Donde γ es un parámetro que depende de factores geométricos principalmente, λ_s representa el valor de la magnetostricción de saturación, σ es el valor promedio de las tensiones y H_d es el campo efectivo desimanador que puede expresarse según la expresión 3.2.:

$$H_d = \mu_0 N_{ef} M_s \quad [3.2.]$$

Siendo N_{ef} el factor desimanador, dependiente de la forma de la muestra y M_s representa el valor de la imanación de saturación.

Por otro lado, el cambio de morfología observado en las muestras es debido a las tensiones generadas durante el proceso al chocar las bolas contra el material, por lo que se modifica la anisotropía magnetoelástica modificando así el valor del campo coercitivo de las muestras. De manera que el campo coercitivo puede evaluarse a partir de la ec. 3.3.:

$$H_c = p_c \frac{K}{\mu_0 M_s} \quad [3.3.]$$

Donde p_c es un factor adimensional y K en este caso corresponde con la anisotropía magnetoelástica, $K_{m.elast.} = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma$.

A medida que aumenta el tiempo de molienda las tensiones producidas son mayores y los impactos producen que el aspecto alargado de los microhilos se vea modificado. A continuación, se muestra en la Fig. 3.17. la evolución de las muestras de microhilo con el tiempo de molienda del campo coercitivo, H_c , y del campo de inversión, H_{sw} , así como su dependencia con la relación de aspecto entre longitud y diámetro, L/ϕ .

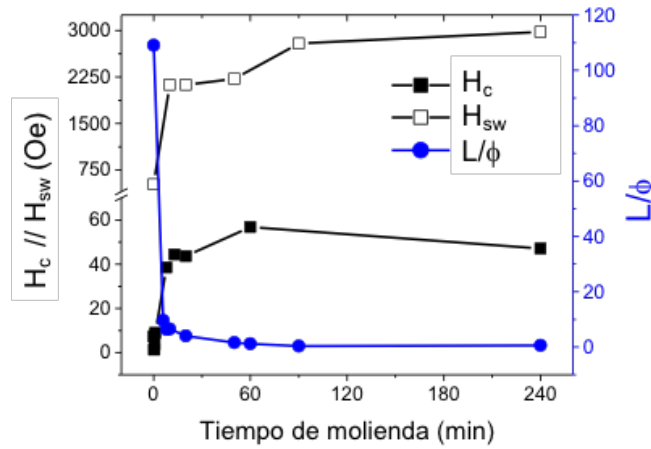


Fig. 3.17. Evolución del campo coercitivo (H_c), del campo de inversión (H_{sw}) y de la relación de aspecto entre longitud y diámetro (L/ϕ) de las muestras de microhilo de $Fe_{89}B_1Si_3C_3Mn_4$ en función del tiempo de molienda.

A partir de la gráfica, se observa que el valor del campo de inversión aumenta a medida que disminuye la relación entre longitud y diámetro, obteniéndose valores de cerca de 3000 Oe tras 4 h de molienda.

En cuanto a la evolución del campo coercitivo, se observa que a medida que aumenta el tiempo de molienda la coercitividad aumenta hasta llegar a valores de 50 Oe tras 4h de molienda. Esta evolución sucede en tres etapas, una primera muy rápida - hasta los 20 min de molienda - seguida de otra más lenta -hasta los 50 min- y, por último, una tercera en la que se observa una disminución del campo coercitivo. En la primera etapa, el proceso de molienda permite cortar de manera progresiva los microhilos, manteniendo el carácter amorfo de las muestras, hasta obtener filamentos metálicos de unas 100 μm de longitud y 8 μm de diámetro tras 20 min, aproximadamente. La segunda etapa se caracteriza por un aumento del campo coercitivo más lento, en que se produce una pérdida del aspecto alargado y las partículas comienzan a adquirir un aspecto redondeado, acompañado además de un ligero aumento del tamaño de cristal. Por último, durante la tercera etapa el pírex y la aleación vuelven a unirse, observándose además que los picos de difracción vuelven a ensancharse y el campo coercitivo decae ligeramente.

3.5. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se han optimizado las propiedades microestructurales y magnéticas blandas de materiales amorfos en forma de cinta y microhilo. Para ello, se han diseñado distintas rutas de procesamiento combinando el desarrollo de técnicas de molienda -que reducen el tamaño promedio de partícula- y tratamientos térmicos que inducen de manera controlada la nanocrystalización de las muestras. Pueden controlarse así las propiedades del material, y mejorar por ello las características de este tipo de materiales de forma sencilla, rápida y económica. Destacando además, que los procesos realizados son fácilmente industrializables.

Se ha analizado la influencia del tiempo y tipo de molienda empleados -molienda de bolas de alta energía por vía seca, por vía húmeda y criomolienda- en las propiedades microestructurales y magnéticas de las muestras a partir de imágenes obtenidas por SEM y TEM, de los patrones de DRX, y de los ciclos de histéresis medidos a temperatura ambiente a partir de magnetometría de muestra vibrante (VSM).

Los resultados obtenidos han permitido que estos materiales sean empleados para el desarrollo de *Composites* de matrices poliméricas reforzadas con microhilos, para su uso como estructuras anti-reflectantes -recogido en el capítulo 4-, o de imanes permanentes híbridos de ferrita con polvo de cinta -recogido en los capítulos 5 y 6-.

3.5.1.Consideraciones particulares

En los apartados anteriores se ha mostrado cómo el valor de la imanación de saturación y de la coercitividad de las muestras de polvo de cinta obtenidos son superiores a los valores que presentaban en estado *As-spun*. Se puede observar además una evolución en el tamaño de partícula y de cristal a medida que avanza el tiempo de molienda, los cuales influyen en las propiedades ferromagnéticas blandas de este tipo de muestras, como se explica a continuación.

Según el modelo de Stoner-Wohlfarth [63], la coercitividad para partículas ensambladas puede expresarse como:

$$H_c = p_c \frac{K_{ef}}{M_s} \quad [3.4.]$$

Donde K_{ef} es la constante de anisotropía efectiva, M_s representa la imanación de saturación y p_c es un factor adimensional que en el caso de la aleación tipo *Finemet* es de 0.2. El aumento del valor del campo coercitivo puede explicarse a partir de la variación de la anisotropía efectiva, lo que para las muestras obtenidas a partir de molienda de aleaciones nanocristalinas dependerá de: i) el valor de la anisotropía magnetocristalina (K_c) de la aleación empleada, ii) de una contribución de tipo magnetoelástico ($K_{m.elast.}$) debida a las tensiones y deformaciones producidas durante el proceso de obtención del polvo y iii) de la presencia de una fase amorfa ferromagnética residual en las fronteras de grano, cuya ausencia en muestras de polvo molido debilita la interacción de canje ferromagnética entre nanocristales de α -FeSi.

En el caso de las muestras de polvo de cinta estudiadas, el tamaño de cristal (comprendido entre los 3 y 10 nm) es inferior a la longitud de canje que las caracteriza ($L_0 = 35$ nm [5]), por lo que la imanación no es capaz de seguir de manera individual a los ejes fáciles orientados aleatoriamente, sino que se verá forzada a alinearse de manera paralela debido a la interacción de canje. Como consecuencia, la anisotropía magnetocristalina efectiva será el resultado del promedio de la anisotropía de todos los cristales, disminuyendo así la magnitud de la anisotropía y obteniendo un buen comportamiento magnéticamente blando en las muestras producidas. Por lo tanto, en este tipo de muestras que responden al modelo de anisotropía aleatoria propuesto por Herzer [5], es posible establecer el valor de la anisotropía magnetocristalina efectiva (K_c) para este tipo de materiales al considerar que están formados por un volumen de granos acoplados por canje como $N = (L_{ex}/D)^3$, según se expresa en la siguiente relación:

$$K_c \sim K D^{3/2} \sim \frac{K^4 D^6}{A^3} \quad [3.5.]$$

Siendo D el tamaño de cristal, K la constante de anisotropía magnetocristalina y A la constante de dureza del canje que está relacionada con la distancia interatómica, a , la energía de canje, J , y el momento de spin, S , siendo así $A = JS^2/a$. Se establece así, que la coercitividad de estos materiales es proporcional al valor del campo de anisotropía magnetocristalina (H_k) y depende del tamaño de cristal como $H_c \sim H_k \sim D^6$.

Por otro lado, el aumento del campo coercitivo en este tipo de muestras obtenidas por molienda también es debido a la posible variación de la anisotropía magnetoelástica ($K_{m.elast.}$), que puede

ser expresada en función del valor de la magnetostricción de saturación (λ_s) y del valor promedio de las tensiones (σ) como:

$$K_{m.elast.} = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \quad [3.6.]$$

Así pues, durante el proceso de molienda se ha podido analizar la dependencia entre el campo coercitivo y el tamaño de cristal de las cintas. De manera que, al inicio de la molienda (tiempos inferiores a 5h) se observa un ligero aumento del tamaño de cristal (el polvo obtenido sigue siendo amorfo) seguido por un leve aumento de la coercitividad. Pero a medida que avanza el tiempo de molienda y el tamaño de cristal aumenta, se produce un fuerte aumento de la coercitividad debido principalmente al aumento de las tensiones generadas durante el proceso.

Por otro lado, las muestras de cinta nanocristalina criomolidas presentan un tamaño de cristal superior y un campo coercitivo inferior a las molidas a temperatura ambiente (HEBM). Para poder explicarlo, debemos tener en cuenta la importancia del valor de la constante de magnetostricción de saturación en el proceso de nucleación de la fase cristalina en este tipo de muestras amorfas. Pudiéndose expresar λ_s en términos de la constante de magnetostricción de los nanocristales (λ_c) y de la fase amorfa residual (λ_{am}), como [64]:

$$\lambda_s = x \lambda_c + (1 - x) \lambda_{am} \quad [3.7.]$$

Donde x representa la fracción de volumen de la fase cristalina.

A medida que progresa el proceso de nucleación de la fase nanocristalina con el tiempo de molienda, el valor de la constante de magnetostricción de los nanocristales (nanocristales α -FeSi, $\lambda_c = -6 \cdot 10^{-6}$) de signo opuesto al de la fase amorfa residual (muestras amorfas de FeSiB, $\lambda_{am} = 2 \cdot 10^{-5}$) es más significativa, lo que conlleva a que el valor total de la magnetostricción disminuya, reduciendo así la contribución de tipo magnetoelástico, por lo que el valor de la coercitividad obtenido es menor [64,65,66].

Así mismo, la coercitividad de las muestras de base FeCo es superior, debido principalmente a que el valor de la constante de anisotropía magnetocristalina del Co es un orden de magnitud superior a la del Fe. Aunque también puede ser debido al efecto de la formación de boruros (Fe_2B o Fe_3B) adicionales a las fases principales observadas para tiempos largos de molienda.

Por último, el aumento en el valor de la imanación de saturación de las muestras de polvo de cinta con el tiempo de molienda, se debe a la formación de fases FeSi y FeCo cristalinas.

En el caso de los microhilos, se ha mostrado cómo el aleado mecánico disminuye la longitud de estos sin modificar el carácter amorfo que los caracteriza. Obteniéndose así, muestras de polvo de microhilo con un tamaño homogéneo de unas 100 μm de longitud y un diámetro de 8 μm tras 20 min de molienda, aproximadamente, en los que se preservan campos coercitivos inferiores a 60 Oe.

Finalmente, se ha analizado la influencia de la variación de la relación de aspecto de los microhilos en los valores del campo coercitivo y de inversión. Destacando así que, del mismo modo que con las cintas, el valor del campo coercitivo aumenta debido a las tensiones producidas durante la molienda. Y por otro lado, la variación de longitud y diámetro de los microhilos, a medida que aumenta el tiempo de molienda el factor desmanador juega un papel importante puesto que modifica el valor de la anisotropía de forma, observándose por ello un aumento del campo de inversión a medida que las fibras son más cortas y redondeadas.

3.5.2.Consideraciones generales.

Como se ha mostrado a lo largo de este capítulo, el proceso de molienda mecánica permite controlar la microestructura y las propiedades magnéticas de muestras amorfas magnéticamente blandas como son las cintas y los microhilos amorfos. En base a esto, es posible obtener resultados muy diferentes en cuanto al tamaño, aspecto, estructura cristalina, o valores magnéticos, si se escogen rutas de molienda de alta energía por vía seca, húmeda o se opta por la criomolienda. Así, la elección del proceso óptimo se realiza teniendo en cuenta el tipo de material, la aleación, o la aplicabilidad del polvo final obtenido. En base a esto, se muestran a continuación los principales aspectos observados:

- La nanocrystalización de las cintas de manera previa a la molienda fragiliza el material, permitiendo obtener partículas más pequeñas en menor tiempo de molienda. Se ha conseguido así tamaños inferiores a 1 μm tras 5 h de criomolienda o 10 h de molienda de alta energía por vía húmeda.
- El proceso de molienda de alta energía por vía seca inicialmente amorfiza las cintas nanocrystalinas, necesitando emplear hasta 12 h de molienda para observar picos de difracción intensos, obteniéndose tamaños de cristal de 6 nm. Del mismo modo, el proceso de criomolienda, al inicio reduce ligeramente el tamaño de cristal de las muestras, pero tras 4 h de criomolienda se recupera el tamaño inicial de cristal, consiguiéndose tamaños de 10 nm tras 5 h de molienda.
- La molienda por vía húmeda inhibe la formación de aglomerados, permitiendo obtener tamaños de partícula inferiores a los obtenidos por vía seca. Sin embargo, mediante este método por vía húmeda, las propiedades magnéticas blandas de las muestras con menor

tamaño de partícula, presentan elevados valores de campo coercitivo (66 Oe) e inferiores valores de imanación de saturación (130 emu/g).

- La criomolienda permite obtener muestras homogéneas de polvo de cinta nanocristalino con un tamaño de partícula inferior a 1 μm y de aspecto redondeado en menor tiempo. Y además, estas muestras presentan elevadas propiedades como material ferromagnético blando a temperatura ambiente, mostrando valores de campo coercitivo inferiores a 30 Oe, así como valores de imanación de saturación de entre 150 y 200 emu/g en cintas de base Fe y FeCo, respectivamente.
- La molienda de alta energía por vía seca permite cortar de manera homogénea muestras de microhilo en tiempos cortos. Habiéndose obtenido muestras con longitudes de 100 μm , tras 20 min de molienda con campos coercitivos de 35 Oe.
- El campo de coercitivo de las muestras amorfas -cintas o microhilos- aumenta debido a las tensiones y defectos introducidos durante el proceso de molienda, y de manera adicional en el caso de muestras nanocristalinas. En el caso de muestras nanocristalinas, el aumento del campo coercitivo se debe también al aumento del tamaño de cristal o a la ausencia de fase amorfa en las fronteras de grano, puesto que reduce las interacciones de canje ferromagnético entre los nanocristales.
- La variación con el tiempo de molienda del aspecto de los microhilos de alargado a esferoidal modifica el valor del campo de inversión.

3.6. REFERENCIAS

-
- [1] Tumanski, S., (2016). "Handbook of magnetic measurements." CRC Press. Taylor & Francis Group. Boca Raton.
 - [2] Innovative Research and Products (IRAP), Inc. <https://irapinnoresearch.wordpress.com/category/soft-magnetic-materials/>
 - [3] Russew, K., Stojanova, L., (2016). "Glassy Metals." Springer-Verlag GmbH, Berlin.
 - [4] McHenry, M. E., Willard, M.A., Laughlin, D.E. (1999) "Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets" *Prog. Mater. Sci.* 44, 291-434.
 - [5] Herzer, G. (1990) "Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets." *IEEE Trans. on Magnetics* 26, 1397-1402.
 - [6] Yoshizawa, Y., Oguma, S., Yamauchi, K. (1988). "New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure" *J. Appl. Phys.* 64, 6044-6046.
 - [7] Kuhrt, C., Schultz, L., (1993). "Formation and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe-Co and Fe-Ni." *J. Appl. Phys.* 73, 6588-6590.
 - [8] Zeng, Q., Baker, I., McCreary, V., Yan, Z., (2007). "Soft ferromagnetism in nanostructured mechanical alloying FeCo-based powders." *J. Magn. Magn. Mater.* 318, 28-38.
 - [9] Eckert, J., Schultz, L., Heilstern, E., (1988). "Glass-forming range in mechanically alloyed N-Zr and the influence of the milling intensity." *J. Appl. Phys.* 64, 3224-3228.
 - [10] Trudeau, M.L., Schultz, R., Dussault, D., Van Neste, A., (1990). "Structural changes during high-energy ball milling of iron-based amorphous alloys: is high-energy ball milling equivalent to a thermal process?" *Phys. Rev. Lett.* 64, 99-102.
 - [11] Trudeau, M.L., Huot, J.Y., Schultz, R., Dussault, D., Van Neste, A., L'Espérance, G. (1992). "Nanocrystalline Fe-(Co,Ni)-Si-B: The mechanical crystallization of amorphous alloys and the effects on electrocatalytic reactions." *Phys. Rev. B* 45, 4626-4636.
 - [12] Trudeau, M.L., (1995). "Engineering nanocrystalline materials from amorphous precursors." *Mat. Sci. Eng. A* 204, 233-239.
 - [13] Nagarajan, T., Chidambaram Asari, U., Srinivasan, S., Sridharan, V., Narayanasamy, A., (1988). "Crystallization of some iron-based metallic glasses." *Mat. Sci. Eng.* 97, 355-359.

-
- [14] McHenry, M.E., Johnson, F., Okumura, H., Ohkubo, T., Ramanan, V.R.V., Laughlin, D.E., (2003). "The kinetic of nanocrystallizaion and microstructural observation in Finemet, Nanoperm and hitmperm nanocomposite magnetic materials." *Scr. Mater.* 48, 881-887.
- [15] Lu, W., Yan, B., Huang, W-H., (2005). "Complex primary crystallization kinetics of amorphous finemet alloy." *J. Non-Cryst. Solids* 351, 3320-3324.
- [16] Nunes, E., Freitas, J.C.C., Pereira, R.D., Takeuchi, A.Y., Larica, C., Passamani, E.C., Fernandes, A.A.R., (2004). "Phase transformation in iron/cobalt-based amorphous alloys revealed by thermal and magnetic techniques." *J. Alloy. Compd.* 369, 131-135.
- [17] Janotová, I., Svec, P., Mat'ko, I., Janickovic, D., Svec, Sr., P., (2014). "The structure of rapidly quenched Fe-Co-B-Si based systems and the influence of addition of Cu and P." *J. Alloy. Compd.* 615, 198-202.
- [18] Arcas, J., Gómez-Polo, C., Zhukov, A., Vázquez, M., Larin, V., Hernando, A., (1996). "Magnetic properties of amorphous and devitrified FeSiBCuNb glass-coated microwires." *Nanostruct. Mater.* 7, 823-834.
- [19] Vázquez, M., Zhukov, A.P., (1996). "Magnetic properties of glass-coated amorphous and nanocrystalline microwires." *J. Magn. Magn. Mater.* 160, 223-228.
- [20] Vázquez, M., Zhukov, A.P., García, K.L., Pirola, K.R., Ruiz, A., Martinez, J.L., Knobel, M., (2004). "Temperature dependence of magnetization reversal in magnetostrictive glass-coated amorphous microwires." *Mat. Sci. Eng. A* 375-377, 1145-1148.
- [21] López, M., Marín, P., Kulik, T., Hernando, A., (2005). "Influence of measuring temperature in size dependence of coercivity in nanostructured alloys." *J. Magn. Magn. Mater.* 290-291, 171-174.
- [22] López, M., (2006) "Mecanismos de nanocrystalización en precursores amorfos: Propiedades estructurales y magnéticas." Tesis Doctoral, UCM, Madrid.
- [23] López, M., Marín, P., Agudo, P., Carabias, I., de la Venta, J., Hernando, A., (2007). "Nanocrystalline FeSiBNbCu alloys: Differences between mechanical and thermal crystallization process in amorphous precursors." *J. Alloy. Compd.* 434-435, 199-202.
- [24] Hernando, A., Marín, P., López, M., Kulik, T., Varga, L.K., Hadjipanayis, G., (2004). "Size dependence of coercivity in nanostructured Soft alloys." *Phys. Rev. B* 69, 052501. 1-3.
- [25] Kuhrt, C., Schultz, L., (1993). "Formation and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe-Co and Fe-Ni." *J. Appl. Phys.* 73, 6588-6590.

- [26] Zeng, Q., Baker, I., McCreary, V., Yan, Z., (2007). “Soft ferromagnetism in nanostructured mechanical alloying FeCo-based powders.” *J. Magn. Magn. Mater.* 318, 28-38.
- [27] Institute for Energy Technology (IFE).Kjeller, Noruega. <http://www.ife.no/en>.
- [28] Kaczmarek, W. A., Bramley, R., Calka, A., Ninham, B.W. (1990) “Magnetic Properties of $\text{Co}_{70.4}\text{Fe}_{4.6}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ surfactant assisted ball milled amorphous powders.” *IEEE Trans. on Magnetics* 26, 1840-1842.
- [29] Chakka, V. M., Altuncevahir, B., Jin, Z. Q., Li, Y., Liu, J. P. (2006) “Magnetic nanoparticles produced by surfactant-assisted ball milling.” *J. Appl. Phys.* 99, 08E912. 1-3.
- [30] Kirkpatrick, E. M.; Majetich, S. A.; McHenry, M. E. (1996). “Magnetic properties of single domain Samarium Cobalt nanoparticles” *IEEE Trans. Magn.* 32, 4502-4504.
- [31] Cha, H.G., Kim, Y.H., Kim, C.W., Kwon, H.W., Kang, Y.S., (2007) “Characterization and magnetic behavior of Fe and Nd-Fe-B nanoparticles by surfactant-capped high-energy ball mill.” *J. Phys. Chem. C* 111, 1219-1222.
- [32] Suryanarayana, C., Al-Aqeeli, N. (2013). “Mechanically alloyed nanocomposites.” *Prog. Mater. Sci.* 58. 383–502.
- [33] Zuo, W-L, Zhao, X., Xiong, J-F, Zhang, M., Zhao, T-Y., Hu, F-H., Sun, J-R., Shen, B.G. (2015) “Strong textured SmCo_5 nanoflakes with ultrahigh coercivity prepared by multistep (three steps) surfactant-assisted ball milling” *Sci. Rep.* 5, 13117, 1-6.
- [34] Suryanarayana, C. (2001). “Mechanical alloying and milling.” *Prog. Mater. Sci.* 46, 1-184.
- [35] Zheng, L., Cui, B., Hadjipanayis, G.C. (2011) “Effect of different surfactants on the formation and morphology of SmCo_5 nanoflakes.” *Acta Mater.* 59, 6772–6782.
- [36] Crouse, C.A., Michel, E., Shen, Y., Knutson, S. J., Hardenstein, B. K., Spowart, J. E., Leontsev, S. O., Semiatin, S. L., Horwath, J., Turgut, Z., Lucas, M. S. (2012) “Effect of surfactant molecular weight on particle morphology of SmCo_5 prepared by high energy ball milling” *J. Appl. Phys.* 111, 07A724, 1-3.
- [37] Akdogan, N.G., Hadjipanayis, G.C., Sellmyer, D.J. (2009) “Anisotropic Sm-Co,Fe nanoparticles by surfactant-assisted ball milling” *J. Appl. Phys.* 105, 07A710, 1-3.
- [38] Pal, S.K., Schultz, L., Gutfleisch, O. (2013). “Effect of milling parameters on SmCo_5 nanoflakes prepared by surfactant-assisted high energy ball milling.” *J. Appl. Phys.* 113, 013913, 1-6.

-
- [39] Moya, C., Batlle, X., Labarta, A. (2015) "The effect of oleic acid on the synthesis of $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles over a wide size range" *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 27373-27379.
- [40] Morrison, R.T., Boyd, R.N., (1992). "Organic Chemistry." 6^a Ed., Prentice Hall, Inc., New Jersey.
- [41] Newbery, A. P., Suryanarayana, C., Christodoulou, J.A., Han, B.Q., Lavernia, E.J. (2007) "Mechanical alloying and severe plastic deformation". In *CRC Materials Processing Handbook*. (Groza, J.R., Shackelford, J.F., Lavernia, E.J., Powers, M.T., Eds.) 13: 1-28. CRC Press LLC, Florida.
- [42] Hampel, G., Pundt, A., Hesse, J., (1992). "Crystallization of $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$: structure and kinetics examined by x-ray diffraction and Mössbauer effect spectroscopy." *J. Phys. Condens. Matter* 4, 3195-3214.
- [43] Zhou, F., Liao, X.Z., Zhu, Y.T., Dallek, S., Lavernia, E.J., (2003). "Microstructural evolution during recovery and recrystallization of a nanocrystalline Al-Mg alloy prepared by cryogenic ball milling." *Acta Mater.* 51, 2777-2791.
- [44] Witkin, D.B., Lavernia, E.J., (2006). "Synthesis and mechanical behavior of nanostructured materials via cryomilling." *Prog. Mater. Sci.* 51, 1-60.
- [45] Gómez-Polo, C., Marín, P., Pascual, L., Hernando, A., Vázquez, M., (2001). "Structural and magnetic properties of nanocrystalline $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Co}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{CuNb}_3$ alloys." *Phys. Rev. B* 65, 024433, 1-6.
- [46] López, M. (2006). "Mecanismos de nanocrystalización en precursores amorfos: Propiedades estructurales y magnéticas." Tesis Doctoral. UCM, Madrid.
- [47] Marín, P., López, M., Gracia-Escorial, A., Lieblisch, M., (2006). "Microstructural and magnetic behavior of nanostructured soft alloys prepared by mechanical grinding and gas atomization." *Mat. Sci. Eng. A* 449-451, 414-418.
- [48] García-Escorial, A., Lieblisch, M., Hernando, A., Aragón, A., Marín, P., (2012). "Temperature dependence of the coercive field of gas atomized $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$." *J. Alloy. Compd.* 536S, 300-303.
- [49] Marín, P., Aragón, A.M., Lieblisch, M., García Escorial, A., Crespo, P., Hernando, A., (2012). "Anomalous low temperature stair like coercivity decrease due to magnetostatic coupling between superconducting and ferromagnetic particles in mixed powders." *J. Appl. Phys.* 112, 013912. 1-4.

- [50] Marín, P., Aragón, A.M., García Escorial, A., Lieblich, M., Crespo, P., Hernando, A., (2013). "Coercivity and its thermal dependence in micro-sized magnetic particles: Influence of grain boundaries." *J. Appl. Phys.* 113, 043903, 1-6.
- [51] Suzuki, K., (2005). "Fe-M-B (M=IVa to VIa metal) Nanocrystalline soft magnetic materials. A review of Alloy Development." In *Properties and applications of nanocrystalline alloys from amorphous precursors*. (Idzikowski, B., Svec, P., Miglierini, M., Eds.). 1:1-14. Kluwer Academic Publisher. The Netherlands.
- [52] Kuhrt, Ch., Schultz, L., (1992). "Formation and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe-Co." *J. Appl. Phys.* 71, 1896-1900.
- [53] Micromag. 2000S.L. <http://www.micromag.es/>
- [54] Taylor, G.F. (1924): "A method for drawing metallic filaments and discussion of their properties and uses". *Phys. Rev.* 24, 655-660.
- [55] USSR Patent nº 128427 (1960): "Method of continuous casting of glass coated microwires" Authors: Ulitovsky, A.V., Maiani, I. M. and Avramenco, A. I.
- [56] Vázquez, M., Zhukov, A.P., (1996). "Magnetic properties of glass-coated amorphous and nanocrystalline microwires." *J. Magn. Magn. Mater.* 160, 223-228.
- [57] Zhukov, A., González, J, Blanco, J.M., Vázquez, M., (2000). "Microwires coated by glass: A new family of soft and hard magnetic materials." *J. Mater. Res.* 15, 2107-2113.
- [58] Zhukov, A., Blanco, J.M., Ipatov, M., Chizhik, A., Zhukova, V., (2012). "Manipulation of domain wall dynamics in amorphous microwires through the magnetoelastic anisotropy." *Nanoscale Res. Lett.* 7, 1-8.
- [59] Severino, A.M., Gómez-Polo, C., Marín, P., Vázquez, V., (1992). "Influence of the sample length on the switching process of magnetostrictive amorphous wire." *J. Magn. Magn. Mater.* 103, 117-125.
- [60] Vázquez, M., Chen, D.X., (1995). "The magnetization reversal process in amorphous wires." *IEEE Trans. on Magnetism* 31, 1229 - 1238.
- [61] Vázquez, M., Zhukov, A.P., García, K.L., Pirola, K.R., Ruiz, A., Martínez, J.L., Knobel, M., (2004). "Temperature dependence of magnetization reversal in magnetostrictive glass-coated amorphous microwires." *Mat. Sci. Eng. A.* 375-377. 1145-1148.
- [62] Ye, J., P. del Real, R., Infante, G., Vázquez, M., (2013). "Local magnetization profile and geometry effects in microwires as determined by magneto-optical Kerr effect." *J. Appl. Phys.* 113, 043904, 1-6.

-
- [63] Stoner, E.C., Wohlfarth, E.P. (1948). "A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys." *Philos. Trans. Roy. Soc.* 240, 599-642.
- [64] Herzer, G. (1996). "Nanocrystalline soft magnetic materials." *J. Magn. Magn. Mater.* 157/158, 133-136
- [65] Hernando, A., Vázquez, M., Kulik, T., Prados, C., (1995). "Analysis of the dependence of spin-spin correlations on the thermal treatment of nanocrystalline materials." *Phys. Rev. B.* 51, 3581-3586.
- [66] Gheiratmand, T., Madaah Hosseini, H.R., (2016). "Finemet nanocrystalline soft magnetic alloy: investigation of glass forming ability, crystallization mechanism, production techniques, magnetic softness and the effect of replacing the main constituents by other elements." *J. Magn. Magn. Mater.* 408, 177-192.

Capítulo 4.

Composites de matriz polimérica reforzados con polvo de microhilo para absorción electromagnética.

Este capítulo se centra en la mejora de las propiedades como materiales absorbentes de radar (Radar Absorbing Material, RAM) que presentan los *Composites* de matrices poliméricas reforzadas con microhilos magnéticos amorfos anteriormente empleados. Modificando primero la longitud de los microhilos, disminuyéndola a tamaños inferiores a 2 mm, y segundo, empleando matrices conductoras (Polipirrol) [1,2] en lugar de la pintura habitual no conductora.

4.1. INTRODUCCIÓN.

La radiación electromagnética, particularmente a altas frecuencias, tiende a interferir con los sistemas eléctricos y electrónicos empleados tanto en aplicaciones civiles como militares; lo que hace necesario el desarrollo de materiales que puedan ser empleados como pantallas frente a la penetración de la radiación. El apantallamiento de interferencias electromagnéticas (*Electromagnetic Interference Shielding; EMI shielding*), por tanto, se refiere a la capacidad de un material de reflejar y/o absorber la radiación electromagnética.

De manera particular, en el sector militar se han fabricado materiales absorbentes de radar para recubrir barcos, aviones o plataformas de tierra. La tecnología radar emplea las bandas X y K de la región de las microondas del espectro electromagnético (8-40 GHz). Así pues, la capacidad de estas pantallas es absorber la señal de radiación, reduciendo o encubriendo la reflexión de la radiación electromagnética para volver al objeto prácticamente “invisible” dentro de un intervalo de frecuencia determinado. Consecuentemente, se observa una reducción de la sección radar equivalente o corte transversal de radar (*Radar Cross Section, RCS*).

Por otra parte, dentro del sector civil este tipo de materiales se emplean tanto en radares de navegación o de meteorología, como en plataformas de turbinas eólicas o en estructuras en aeropuerto; permitiendo un mejor funcionamiento de los equipos al minimizar las interferencias electromagnéticas.

Las características que deben tener los materiales tipo RAM son [3,4,5,6,7]:

- i. Elevado valor de absorción de radiación.
- ii. Ancho de banda lo más amplio posible.
- iii. Pequeño grosor, debido a la profundidad de penetración
- iv. Ligeros
- v. Resistencia mecánica.
- vi. Resistencia medioambiental.

Un factor importante a considerar en el desarrollo de *Composites* formados por matrices poliméricas reforzadas con fibras es el límite de percolación, éste aporta el valor límite para

obtener una dispersión eficaz de las fibras en la matriz para bajas concentraciones. Afectando de manera directa a las propiedades que presentan este tipo de materiales reforzados [8,9,10]. Otros factores que determinan las propiedades de los materiales RAM son el tipo de matriz y la distribución, tamaño y forma de las fibras empleadas.

En el capítulo 1 de esta tesis, se mostró la diversidad de materiales que pueden ser empleados como absorbentes de radar, destacando el empleo de materiales poliméricos con fibras conductoras, tales como los microhilos magnéticos o las nanofibras de carbono. Debido principalmente a la posibilidad de estos de reducir o eliminar las costuras que se crean por la unión de metales, y que suelen ser puntos críticos en la efectividad del apantallamiento. Además, las matrices poliméricas poseen una baja densidad y no interfieren en el apantallamiento al ser aislantes eléctricos. Así mismo, destacan por su resistencia mecánica y su resistencia frente a ambientes corrosivos.

Dentro de este tipo de productos, la empresa Micromag 2000 S.L. [11] ha elaborado una pintura con microhilos magnéticos amorfos capaz de enmascarar la presencia de un barco militar frente a un radar [12,13,14,15,16,17,18]. Este material permite absorber 20 dB de la radiación electromagnética en una banda de frecuencia entre 2 y 18 GHz. El proceso de fabricación de los microhilos magnéticos, método modificado de *Taylor–Ulitovsky* [19,20], mostrado en el capítulo 2, permite controlar su microestructura y características geométricas (diámetro del núcleo y grosor del cristal). Lo que hace posible la modificación de forma sencilla del comportamiento magnético de estos materiales y por tanto de la pintura.

En la Fig. 4.1. se recogen una imagen de un barco pintado por Micromag 2000 S.L. con pintura absorbente con microhilos magnéticos en a), y la sección equivalente de radar a 9 GHz correspondiente a dicho barco con (azul) y sin (rojo) pintura absorbente en b).

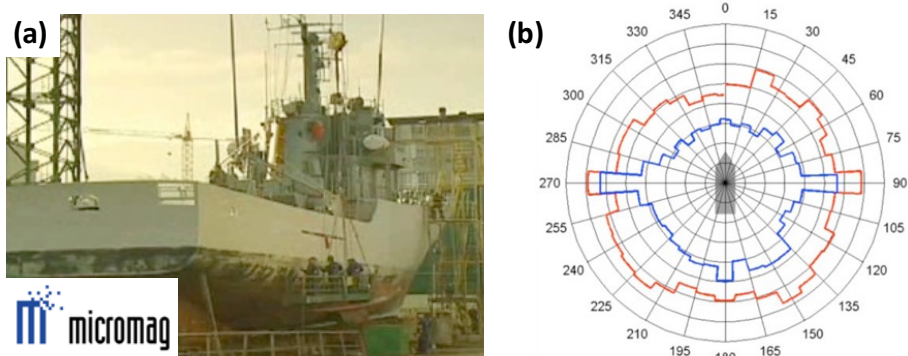


Fig. 4.1. Barco con pintura absorbente con microhilo en a), y la sección radar equivalente a 9 GHz que presenta dicho barco con (azul) y sin (rojo) pintura absorbente en b) [11].

La pintura desarrollada por la empresa Micromag 2000S.L. se basa en la mezcla de una pintura comercial no conductora con microhilos magnéticos amorfos de 2 mm de longitud. El objeto de este capítulo es mejorar las propiedades de estos materiales como absorbentes de radar en el rango de las microondas. Para ello se ha optado por distintas vías:

- Modificación de la longitud de los microhilos de la misma aleación que los empleados por Micromag.
- Optimización de la estructura de las láminas con polvo de microhilo, desarrollando monocapa o bicapa.
- Desarrollo de monocapas con microhilo molido como aditivo a las pinturas habituales que contienen microhilos de 2 mm de longitud.
- Variación de la matriz dieléctrica, empleando un polímero conductor (Polipirrol) en lugar de la pintura no conductora comercial empleada habitualmente.

En el capítulo 3, se desarrolló la técnica de HEBM para estudiar la influencia de la longitud de los microhilos amorfos en las propiedades magnéticas a baja frecuencia que presentan. En este capítulo, se emplea dicho polvo de microhilo magnético amorfo como refuerzo en *Composites* de matriz polimérica que serán caracterizados y analizados en el rango de frecuencia comprendido entre 2 y 18 GHz. Permitiendo conocer la capacidad de dichos sistemas para apantallar la radiación electromagnética en el rango de las microondas.

Primero se ha analizado la influencia de la longitud del microhilo en las pérdidas por reflectividad y en el desplazamiento en frecuencia, particularizando dicho estudio para sistemas tipo monocapa y bicapa. Seguidamente, se evalúa la posibilidad de emplear el polvo de microhilo como aditivo en *Composites* con microhilos de 2 mm de longitud (pintura base desarrollada por Micromag 2000 S.L.).

Los resultados experimentales obtenidos han podido ser validados al aplicar la aproximación de medio efectivo propuesto por *Maxwell Garnett* [21] en estos sistemas. Expresando así el valor de la frecuencia de mínima reflectividad en función del valor de la permitividad dieléctrica obtenido a partir de la modificación de la aproximación de medio efectivo para los *Composites* con polvo de microhilo.

A continuación, se estudia la posibilidad de ampliar los anchos de banda de absorción de estos sistemas con microhilos de 2 mm mediante la sustitución de la pintura como matriz dieléctrica por un polímero conductor, Polipirrol (PPy).

Por último, se muestra la capacidad de este tipo de materiales para ser producidos a escala industrial. Destacando además, que el empleo de fibras obtenidas mediante molienda mecánica

de bolas permite el reciclaje de los restos de microhilos producidos durante la fabricación de las bobinas de microhilos.

4.2. SISTEMAS ABSORBENTES DE RADAR.

4.2.1. Tipos de estructuras anti-reflectantes.

Principalmente existen tres tipos de estructuras anti-reflectantes que pueden ser empleadas en RAM: láminas Dallenbach, pantallas Salisbury y láminas Jaumann.

Las láminas tipo Dallenbach están formadas por una lámina reflectora colocada directamente sobre un material conductor, Fig. 4.2.a. Siendo posible minimizar la reflexión a una determinada longitud de onda, al poder ajustar el grosor de la lámina, la permitividad, ϵ_r , y la permeabilidad, μ_r , características. En estos sistemas las interferencias de las ondas de tipo destructivo (reflectividad nula) ocurren entre la primera y segunda superficie.

El sistema tipo pantalla de Salisbury [22] está formado por una lámina de un material resistivo separado del metal por un medio dieléctrico caracterizado por un grosor d y una permitividad relativa, $\epsilon_r \approx 1$, mostrado en la Fig. 4.2.b. Para obtener los valores de absorción óptimos es posible ajustar el grosor, la ϵ_r y la μ_r de la lámina RAM, así como también modificar la distancia al metal.

La pantalla Salisbury actúa como un perfecto sistema de absorción de la radiación con incidencia normal, si el valor de la resistencia para una lámina infinita es de $377\Omega/\text{sq}$ (mismo valor que la impedancia del espacio libre) y el grosor del espaciado es un múltiplo de $\lambda/4$ [23,24].

Estas estructuras, conocidas como “resonantes” o “absorbentes $\lambda/4$ ” se basan en una estructura de multicapas cuya principal limitación se basa en que su capacidad de reflejar la radiación disminuye a medida que varía el ángulo de incidencia respecto de la normal de la superficie. Para solventar este problema y ampliar el ancho de banda, se disponen de diversas láminas formando un sistema tipo Jaumann, Fig. 4.2.c.

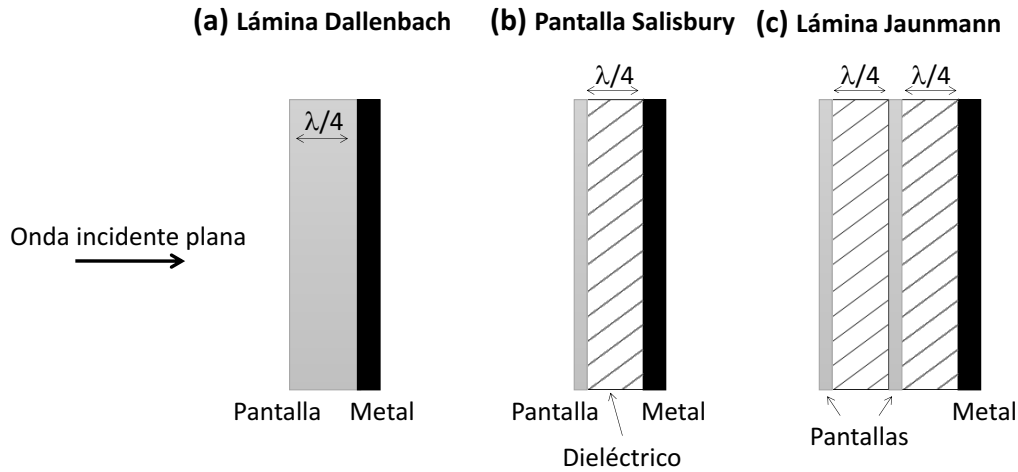


Fig. 4.2. Tipos de estructuras anti-reflectantes empleadas como RAM.

Pero por otra parte, el grosor de este tipo de sistemas es un problema puesto que en el rango de medida -entre 2 y 18 GHz- le corresponden grosores de $\lambda/4$, es decir, aproximadamente entre 4 y 37 mm de grosor para dicho intervalo. Para disminuir dicho grosor deben elegirse materiales con elevados valores de ϵ_r y μ_r .

4.2.2. Teoría absorción de radiación electromagnética.

La absorción de ondas electromagnéticas depende de las propiedades dieléctricas y magnéticas de un medio a partir de los valores de permitividad (ϵ^*) y permeabilidad (μ^*), respectivamente, y del grosor del medio. Estas variables pueden ser expresadas como:

$$\epsilon^* = \epsilon_0 \epsilon_r^* = \epsilon_0 (\epsilon_r' - j\epsilon_r'') \quad [4.1.]$$

$$\mu^* = \mu_0 \mu_r^* = \mu_0 (\mu_r' - j\mu_r'') \quad [4.2.]$$

Donde el valor de la permitividad y la permeabilidad en el vacío son, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m y $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m respectivamente.

Teniendo en cuenta la relación entre el campo eléctrico y magnético a partir de la impedancia de un medio, podemos obtener:

$$Z = \frac{E}{H} = \sqrt{\frac{\mu^*}{\epsilon^*}} \quad [4.3.]$$

A partir de la evaluación de la permitividad de un material podemos analizar la capacidad de un material de ser polarizado o no bajo la acción de un campo externo, esta polarización es responsable del alineamiento de los dipolos del material.

La posible orientación de los dipolos produce una variación de la permitividad en función de la frecuencia. En la Fig. 4.3. se muestra el comportamiento de la parte real e imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia, junto con los distintos mecanismos de polarización.

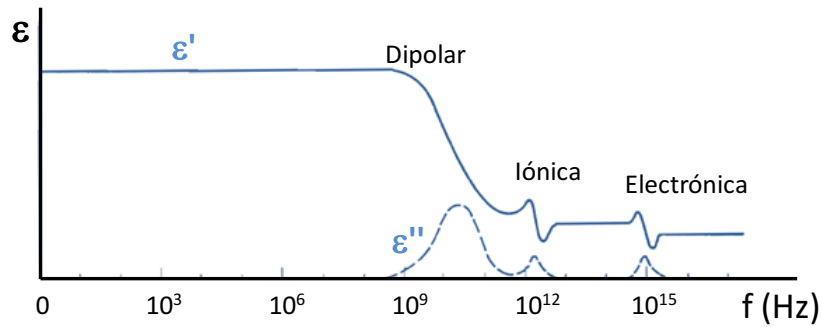


Fig. 4.3. Representación de la permitividad (parte real y compleja) en función de la frecuencia para un hipotético dieléctrico [25].

Pero debe tenerse en cuenta que dependiendo del rango de frecuencias varía el mecanismo que produce un desplazamiento en frecuencia, que puede deberse a distintos mecanismos como son la conducción eléctrica, la relajación dipolar o la resonancia dieléctrica, etc [25].

Es posible evaluar el valor de la reflectividad de los *Composites* si se considera la teoría de Miles *et al.* [26] para líneas de transmisión, a través del valor de la impedancia de entrada (Z_{in}) que para el caso de caso de incidencia normal la impedancia de entrada puede expresarse según la expresión [27]:

$$Z_{in} = \left(\frac{\mu_r}{\epsilon_r} \right)^{1/2} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d}{c} \right) \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \quad [4.4.]$$

Siendo f la frecuencia, d el grosor del medio, ϵ_r la permitividad relativa y μ_r la permeabilidad.

En la Fig. 4.4. se representa en a) una estructura formada por una lámina de *Composite* de espesor d_2 , separado de una plancha metálica mediante un medio dieléctrico de espesor d_3 sobre el que incide una onda plana. Y en b) se representa la línea de transmisión equivalente.

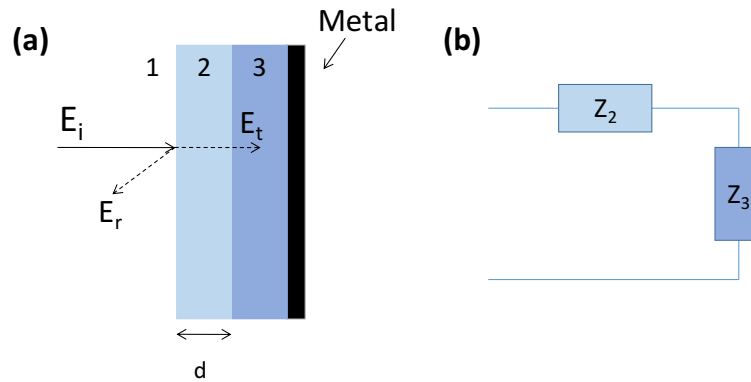


Fig. 4.4. Esquema del sistema formado por una capa de *Composite* separada de una plancha metálica mediante un material dieléctrico en a) y línea de transmisión equivalente en b).

Siendo posible evaluar el coeficiente de reflexión (R_0) en la superficie del medio 2 a partir de los valores de reflectividad de cada medio, r_{12} y r_{23} , del vector de ondas, k_2 y del grosor del medio, d_2 , según la siguiente expresión [18,28]:

$$R_0 = \frac{r_{12} + r_{23} e^{-2ik_2 d_2}}{1 + r_{12} r_{23} e^{-2ik_2 d_2}} \quad [4.5.]$$

Donde se observa cómo el valor de la reflectividad decae de manera exponencial a medida que aumenta el grosor del medio, d_2 . El valor del vector de ondas (k_2) se puede expresar en función del valor de la permitividad, ϵ_2^* , y de la permeabilidad del medio, μ_2^* , que atraviesa según la expresión:

$$k_2 = \frac{2\pi f}{c} \sqrt{\epsilon_2^* \mu_2^*} \quad [4.6.]$$

Por otro lado, el valor de la reflectividad depende de los valores del coeficiente de reflexión en cada superficie de separación que pueden expresarse en función de los valores de la impedancia de cada medio. De tal modo que para el medio de separación entre el vacío (medio 1) y el *Composite* (medio 2) podemos definir el parámetro r_{12} como:

$$r_{12} = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \quad [4.7.]$$

Siendo Z_1 la impedancia en el vacío, $Z_1 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} = 377\Omega$. y Z_2 la impedancia del *Composite*,

$$Z_2 = \sqrt{\frac{\mu_{Composite}}{\epsilon_{Composite}}}. \text{ A la hora de calcular estos valores se ha considerado como permeabilidad del}$$

Composite, $\mu_{Composite}=1.20-i 0.00$, valor recogido de los ensayos mostrados por Flores, *et al* [29] con este mismo tipo de microhilo. Y como permitividad del *Composite* se considera el valor obtenido mediante la simplificación del modelo de *Maxwell Garnett* [21] mostrado en el siguiente apartado.

Por otro lado, el coeficiente de reflexión r_{23} , que caracteriza el medio de separación entre el dieléctrico (medio 3) y el metal puede expresarse como:

$$r_{23} = \frac{Z_3(1 - e^{-2ik_3d_3}) - Z_2(1 + e^{-2ik_3d_3})}{Z_3(1 - e^{-2ik_3d_3}) + Z_2(1 + e^{-2ik_3d_3})} \quad [4.8.]$$

Siendo Z_3 la impedancia del dieléctrico, $Z_3 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_3}}$. Para el caso de las muestras estudiadas, se ha considerado un valor de la permitividad del dieléctrico $\epsilon_3 = \epsilon_0(4.00-i 0.00)$ [38], obteniendo por tanto un valor de la impedancia de $Z_3 \approx 0.5 Z_1$.

En el caso de tener más capas, simplemente habría que ir considerando las características de cada medio, permitividad, permeabilidad y grosor. De manera que para el caso de n-capas la expresión del valor de la reflectividad puede escribirse como [30]:

$$R_0 = \frac{r_n + r_{n+1} e^{-2ik_{n+1}d_{n+1}}}{1 + r_n r_{n+1} e^{-2ik_{n+1}d_{n+1}}} \quad [4.9.]$$

Las pérdidas por reflexión (reflection loss, *RL*) para un rango de frecuencias determinado se obtendrán al considerar el módulo de R_0 según la siguiente expresión:

$$RL = 20 \log(|R_0|) \quad (\text{dB}) \quad [4.10.]$$

De tal manera que las pérdidas por reflexión dependerán de los parámetros característicos de los materiales empleados ϵ_r' , ϵ_r'' , μ_r' , μ_r'' , así como del grosor de las muestras, d , y de la frecuencia, f .

4.2.3. Aproximaciones de medio efectivo. Modelo *Maxwell Garnett*.

La propagación de las ondas electromagnéticas en medios heterogéneos puede ser analizada a partir de las aproximaciones de medio efectivo (*Effective medium approximations, EMAs*) de *Maxwell Garnett* y *Bruggeman* desarrolladas a partir de la fórmula de *Lorentz-Lorenz* para el caso de inclusiones esféricas [21,31,32]. Estas aproximaciones permiten predecir las propiedades dieléctricas y/u ópticas en *Composites* con inclusiones esféricas dispersas en una matriz y que poseen un tamaño muy por debajo del valor de la longitud de onda de la matriz; siendo posible así tratar el material como un medio efectivo en lugar de heterogéneo.

Si consideramos una mezcla de $(n+1)$ fases donde n se refiere a las diferentes inclusiones elipsoidales distribuidas de manera arbitraria en una matriz dieléctrica, es posible obtener el valor de la permitividad efectiva (ϵ_{ef}) a partir de la aproximación de *Maxwell Garnett* [21]. Para ello, ϵ_{ef} es evaluada en función de la permitividad de la matriz dieléctrica empleada (ϵ_m) y de la permitividad de las inclusiones no esféricas (ϵ_i) como indica la siguiente expresión [33,34].

$$\epsilon_{ef}^* = \epsilon_m^* + \frac{\frac{1}{3} \sum_{i=1}^n f_i (\epsilon_i^* - \epsilon_m^*) \sum_{k=1}^3 \frac{\epsilon_m^*}{\epsilon_m^* + N_{ik} (\epsilon_i^* - \epsilon_m^*)}}{1 - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n f_i (\epsilon_i^* - \epsilon_m^*) \sum_{k=1}^3 \frac{N_{ik}}{\epsilon_m^* + N_{ik} (\epsilon_i^* - \epsilon_m^*)}} \quad [4.11.]$$

donde f_i representa la fracción de volumen ocupada por i inclusiones. En el caso de los *Composites* obtenidos este valor está lejos del nivel de percolación. Y N_{ik} representa el factor despolarizador para i inclusiones, y el índice $k=1, 2, 3$ corresponde a las coordenadas cartesianas x, y, z . Siendo este factor en el caso de inclusiones cilíndricas, $N_{i1,2} = N_{ix,y} \approx \frac{1}{2}$ y $N_{i3} = N_{iz} \approx \left(\frac{d}{l}\right)^2 \ln\left(\frac{l}{d}\right)$ [34].

A partir de la comparativa entre el valor del producto del factor despolarizador y la permitividad de las inclusiones, $N_z \epsilon_i$, con el valor de la permitividad de la matriz polimérica empleada, ϵ_m , es posible simplificar este modelo para el caso de *Composites* de matrices poliméricas reforzadas con microhilos como hicieron Gorriti *et al* [17,18].

$$\epsilon_{ef}^* \approx \epsilon_m^* + \frac{1}{3} \frac{f_i \epsilon_m^*}{N_z} \quad N_z \epsilon_i^* \gg \epsilon_m^* \quad [4.12.]$$

$$\epsilon_{ef}^* \approx \epsilon_m^* + \frac{1}{3} f_i \epsilon_i^* \quad N_z \epsilon_i^* \ll \epsilon_m^* \quad [4.13.]$$

En el caso de los microhilos empleados si consideramos que se caracterizan por una conductividad $\sigma_i = 1 \cdot 10^{-6}$ S/m y consideramos una frecuencia de 10 GHz entonces el valor de la permitividad,

$\varepsilon_i^* = \frac{i\sigma_i}{\omega\varepsilon_0} = 1.8 \cdot 10^6 \text{ F/m}$. Y si consideramos que la permitividad de la matriz $\varepsilon_m^* = 4\varepsilon_0 \text{ F/m}$, entonces $N_z\varepsilon_i^* \gg \varepsilon_m^*$ y por ello debemos emplear la ec. 4.12. para calcular la permitividad efectiva del medio y así obtener el valor de la reflectividad.

Sin embargo, hay que tener en cuenta las correcciones del modelo de *Maxwell Garnett* que han sido propuestas por numerosos autores, aportando así nuevas consideraciones como son: la forma de las inclusiones [33,34], el empleo de concentraciones que estén lejos del *limite de percolación* [10,35], la posible orientación de las mismas en matrices homogéneas e isotropas [36], o incluso adaptando las ecuaciones al caso de matrices con polímeros conductores como polipirrol o poliamida [37].

Por otro lado, la frecuencia asociada al mínimo de reflectividad (f_R) está relacionada con el grosor y el valor de la permitividad del medio como:

$$f_R = \frac{c}{2\pi d\sqrt{\varepsilon_{ef}}} \quad [4.14.]$$

Donde c es la velocidad de la luz, d es el grosor de la lámina y ε_{ef} es la permitividad efectiva.

4.3. DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS EN ESTE CAPÍTULO.

En este apartado describen el método de obtención y de caracterización de los *Composites* de matriz polimérica reforzados con polvo de microhilo amorfo de la aleación $Fe_{89}Si_3B_1C_3Mn_4$ obtenido por molienda mecánica de bolas alta energía (*HEBM*). La molienda de los microhilos empleados se ha descrito en el capítulo 3 de esta tesis.

4.3.1. Obtención de las láminas de *Composites* con polvo de microhilo.

4.3.1.1. *Composites* con matriz polimérica no conductora.

En este apartado se describe el método de fabricación de los *Composites* con polvo de microhilo en los que la matriz polimérica no conductora empleada es una pintura comercial. Para ello se procede según los siguientes pasos:

- Obtención de los microhilos cubiertos por una capa de vidrio mediante la técnica de Taylor-Ulitovsky [19,20]. La aleación de los microhilos empleados es $Fe_{89}B_1Si_3C_3Mn_4$.

- Cortado de los microhilos en longitudes de 2 mm, valor inferior a la longitud de onda del medio efectivo.
- Molienda mecánica de bolas de alta energía (HEBM) del microhilo cortado para disminuir la longitud de los mismos.
- Incorporación de la cantidad en peso apropiada de polvo de microhilo en la pintura comercial.
- Pintado de las láminas del *Composite* sobre plástico o metal. Siendo las dimensiones de las láminas de 25x25cm, el grosor de las láminas varía entre 600 y 1500 μm .

El esquema del método de obtención de los *Composites* empleado se muestra en la Fig. 4.5.

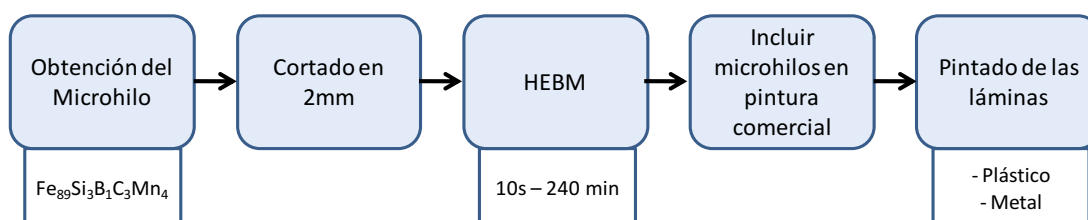


Fig. 4.5. Esquema del método obtención de los *Composites* de matriz polimérica no conductora.

El sistema de fabricación por laminado de los *Composites* permite diseñar estructuras con distintas capas para obtener el valor mínimo de reflectividad a la frecuencia deseada. Además, facilita el estudio de diversas consideraciones, como son: la cantidad y longitud de microhilo a emplear, o la distancia de separación entre la lámina activa y el metal.

Los *Composites* fabricados en forma de lámina en este apartado son los siguientes:

- Sistemas tipo monocapa formado por la mezcla de un 97.6% en peso de pintura con un 2.4% en peso de polvo de microhilo.
- Sistemas tipo bicapa formado por una capa base de pintura con microhilos de 2 mm de longitud y una capa superior con polvo de microhilo. La relación en peso de pintura-microhilo en ambos casos es de 97.6 - 2.4% respectivamente.
- Sistemas tipo monocapa de la mezcla de un 97.6% en peso de pintura con un 2.4% en peso microhilos. Empleando una mezcla en distintas proporciones de microhilo cortado a 2 mm y polvo de microhilo.

La empresa Micromag 2000 S.L. se encargó de suministrar el microhilo de la aleación propuesta, así como del proceso de mezclado de los microhilos con la pintura y el pintado de las planchas analizadas en este capítulo.

En la Fig. 4.6. se muestra una imagen de los microhilos en su estado inicial cortados en longitudes de 2mm, al que denominamos *As-spun*. En el detalle se muestra un extremo de un microhilo donde se observa el núcleo metálico de la aleación con un diámetro de 8 μm y el recubrimiento de pírex con un diámetro de aproximadamente 25 μm . La coercitividad de estos microhilos es de 15 Oe aproximadamente.

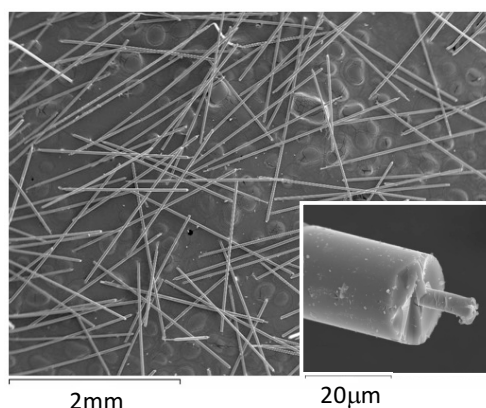


Fig. 4.6. Imágenes del microhilo de aleación $\text{Fe}_{89}\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_3\text{Mn}_4$ en su estado *As-spun*.

Debemos tener en cuenta que el proceso de fabricación de las láminas depende de diversos factores, como pueden ser la temperatura de la sala, el tiempo de secado de la pintura, o la cantidad de agua empleada en diluirla. Estos factores afectan de manera directa a la distribución de los microhilos en la pintura, variando así el valor de la permitividad del medio a estudiar y, por tanto, se pueden obtener distintos valores para la frecuencia de mínima reflectividad y el módulo de la reflectividad de las muestras. Por este motivo, para poder analizar la influencia de la longitud de los microhilos en este tipo de *Composites* de manera sistemática, se optó por producir una lámina con microhilo *As-spun* base para cada uno de los casos a analizar. De manera que las láminas que se comparan en cada situación han sido obtenidas bajo las mismas condiciones.

4.3.1.2. *Composites* con matriz polimérica conductora.

En este apartado se describe el método de fabricación de *Composites* con polvo de microhilo en los que la matriz polimérica conductora empleada es polipirrol (PPy) [1,2]. En este caso el estudio se lleva a cabo únicamente con microhilos cortados a 2 mm de longitud.

La síntesis del polímero ha sido detallada en el capítulo 2. En la Fig. 4.7. se muestra una imagen del PPy en a), y una comparativa de los ciclos de histéresis a 300 K y un campo máximo aplicado de 2 T de un conjunto de microhilos, PPy y *Composite* de PPy con microhilos.

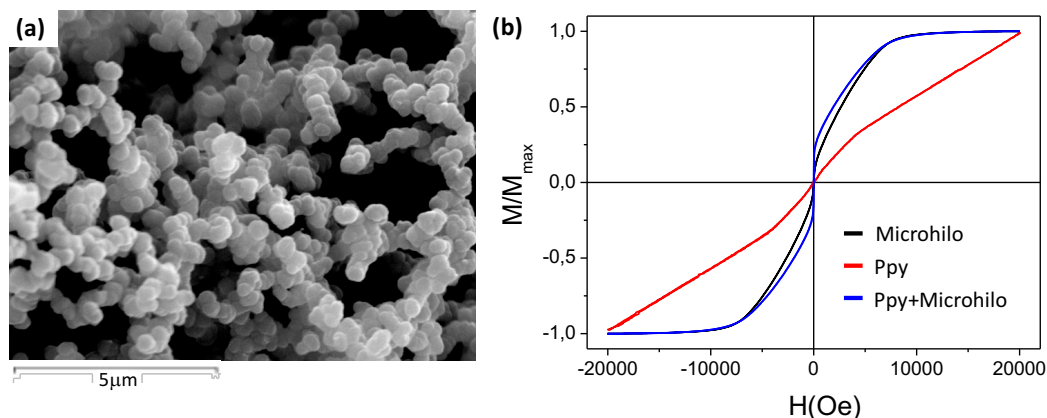


Fig. 4.7. Imagen del PPy en a) y comparativa de los ciclos de histéresis del microhilo, PPy y *Composite* (Microhilo+PPy) en b).

Las etapas seguidas en este proceso son las siguientes:

- Obtención de los microhilos cubiertos por una capa de vidrio mediante la técnica de Taylor-Ulitovsky. La aleación de los microhilos empleados es $Fe_{89}B_1Si_3C_3Mn_4$.
- Cortado de los microhilos en longitudes de 2 mm.
- Molienda mecánica de bolas de alta energía (HEBM) del microhilo cortado para disminuir la longitud de los mismos.
- Síntesis del polímero conductor, en este caso PPy.
- Incorporación de la cantidad en peso apropiada de polvo de microhilo en el polipirrol.
- Pintado de las láminas del *Composite* sobre plástico o metal. Siendo las dimensiones de las láminas de 25 x 25cm.

El esquema del método de obtención de estos *Composites* se muestra en la Fig. 4.8.

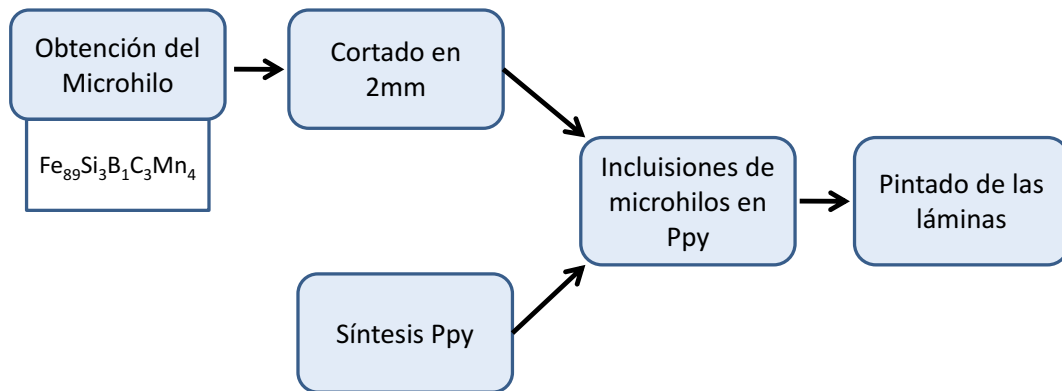


Fig. 4.8. Esquema del método obtención de los *Composites* de matriz polimérica conductora.

Los *Composites* fabricados en forma de lámina en este apartado son los siguientes:

- Sistemas tipo monocapa de la mezcla de 3 g de PPY con 0.6 y 1.2 g de microhilo de 2mm.
- Sistemas tipo monocapa de la mezcla de 6 g de PPY con 0.6 y 1.2 g de microhilo de 2 mm.

4.3.2. Montaje Experimental.

A partir del análisis del barrido en frecuencias en el intervalo comprendido entre 2 y 18 GHz se han podido caracterizar las láminas de los *Composites* de matriz polimérica reforzados por microhilos de distintas longitudes. Pudiendo obtener en cada caso el valor del coeficiente de reflectividad a partir del parámetro de *Scattering* S_{21} que corresponde a la señal registrada de transmisión directa entre el puerto 1 y 2. Desde el puerto 1 se emite una señal en el rango de frecuencia deseado a través de una antena, esta señal incide en la lámina activa del *Composite*, y a continuación la onda reflejada es recogida por la segunda antena que está conectada al puerto 2 del analizador vectorial.

La caracterización de las láminas activas de *Composite* se realiza en el interior de una cámara anecoica. En la Fig. 4.9. se muestra un esquema del método de caracterización de los *Composites*.

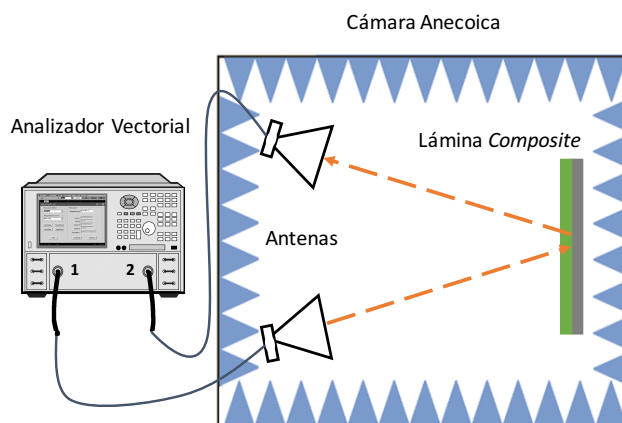


Fig. 4.9. Esquema del método de caracterización de los *Composites*.

Como se observa en el esquema, la lámina del *Composite* se coloca en el extremo opuesto a las antenas sobre una plancha metálica. Para poder evaluar el efecto del grosor de los *Composites* sobre su reflectividad, se coloca entre la lámina activa y el metal una capa separadora de PVC rígido, con una permitividad $\epsilon' = 2.5 - i 0.00$ y una permeabilidad $\mu' = 1.00 - i 0.00$ [38]. En el producto final, esta lámina separadora de plástico es sustituida por diversas capas de pintura comercial del grosor necesario.

En la Fig. 4.10. se recoge un esquema con las distintas disposiciones estudiadas, colocando la lámina activa directamente sobre el metal en a) y con un dieléctrico de separación entre la lámina activa y el metal en b). También se muestra una imagen del aspecto de las láminas de *Composites* estudiadas en c).

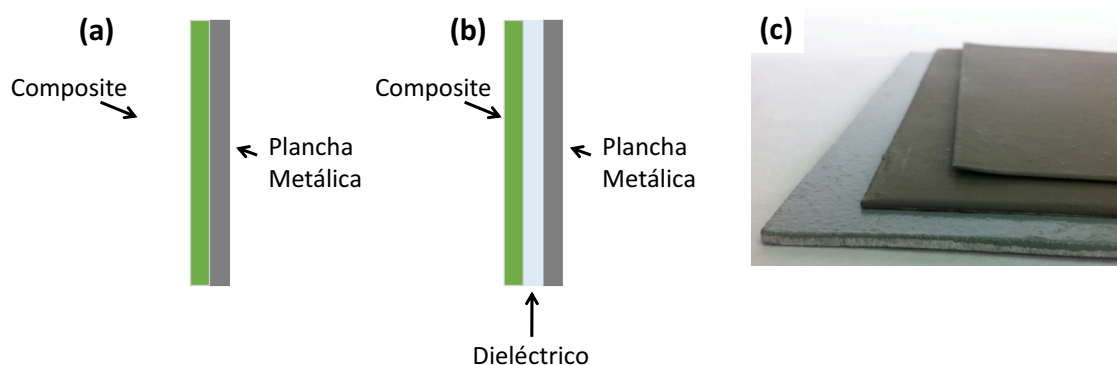


Fig. 4.10. Disposición de la lámina de activa directamente sobre el metal en a) o con una capa separadora entre ambas en b), e imagen de distintas láminas de *Composites* estudiadas en c).

A la hora del estudio del apantallamiento de un material, se debe tener en cuenta la distancia de separación que existe entre la fuente de radiación y la pantalla, puesto que dependiendo de ella podemos considerar la aproximación de campo cercano o lejano. De tal manera, que se cumple la condición de campo lejano a partir de la expresión [39]:

$$d > \frac{2D^2}{\lambda} \quad [4.15]$$

Donde d es la distancia entre la antena y la muestra, λ representa la longitud de onda, y D es la dimensión más larga de la apertura de la antena.

Si se cumple la condición de campo lejano, será posible considerar al frente de radiación como un frente de ondas plano uniforme, siendo por tanto aplicable la teoría electromagnética. En la condición de campo cercano, deberíamos considerar además la influencia de los dipolos eléctricos y magnéticos responsables de las interferencias electromagnéticas.

En nuestro caso, el rango de frecuencia de las antenas de tipo bocina empleadas para caracterizar las muestras está entre 2 y 18 GHz, y la longitud máxima de estas es de 20 cm. La distancia entre la antena y la muestra es de 1.8 m, por tanto se cumple la condición de campo lejano expresada por la ec 4.15.

4.4. CARACTERIZACIÓN ELECTROMAGNÉTICA DE LOS *COMPOSITES* DE MATRIZ POLIMÉRICA NO CONDUCTORA.

4.4.1. Sistemas tipo monocapa.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos para las láminas activas de *Composites* producidos a partir de la mezcla de un 97.6% en peso de pintura con un 2.4% en peso de polvo de microhilo. Pudiéndose analizar la influencia de la longitud del microhilo en la capacidad de apantallamiento de los *Composites* evaluando la evolución del desplazamiento en frecuencia del mínimo de reflectividad y del ancho de banda en cada caso.

4.4.1.1. *Composite* con microhilos de 2 mm.

Inicialmente se analizan las pérdidas por reflectividad del *Composite* base, es decir, la pintura mezclada con un 2.4% en peso de microhilos de 2 mm, denominada *As-spun*. Para ello se evalúa el mínimo de reflectividad en función de la frecuencia teniendo en cuenta distintos grosores de lámina, comprendidos entre 600 y 1300 μm .

En la Fig. 4.11. se muestra el patrón de las pérdidas por reflectividad (RL) en función de la frecuencia en a) y la evolución de la frecuencia de mínima reflectividad (f_R) en función de la distancia en b), del *Composite* obtenido con microhilo *As-spun* para distintas distancias respecto del metal.

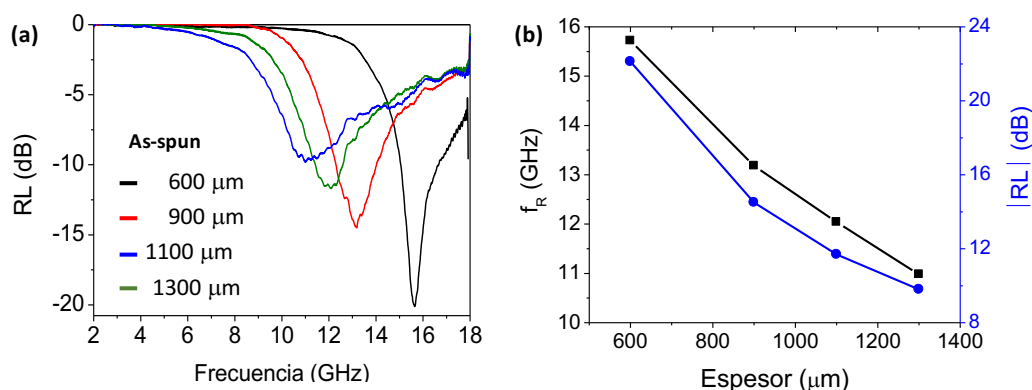


Fig. 4.11. Patrón de las pérdidas por reflectividad (RL) en función de la frecuencia en a) y evolución del valor de la frecuencia del mínimo de reflectividad y del módulo de RL en b), para *Composites As-spun* de distintos grosores.

A partir de las gráficas mostradas, se observa como el valor mínimo de la reflectividad y el valor de la frecuencia asociada disminuye a medida que aumenta la distancia entre la lámina activa y el metal, d . Este resultado concuerda con las ec. 4.12. y 4.14. Esta relación ha sido ampliamente estudiada, tanto para el análisis del comportamiento de la estructura cristalina en hexaferritas [40], como de estructuras con diferentes porcentajes de microhilo [41], o resinas epoxi con mezclas de polvo de hierro carbonilo y negro de carbón [42].

El intervalo de reflectividad obtenido con este tipo de *Composites As-spun* está entre -9.8 y -20 dB, para un rango de frecuencias comprendido entre los 10 y 16 GHz aproximadamente.

Adicionalmente el ancho de banda (Bandwidth, BW) de estas muestras presenta una ligera disminución a medida que aumenta el grosor de las láminas, obteniendo así anchos de entre 3 y 4 GHz para niveles de -6 dB, y de entre 1 y 1.6 GHz para un nivel de -10 dB.

4.4.1.2. *Composite* con microhilos molidos entre 1 y 50 minutos.

En este apartado se muestra la influencia de la longitud de los microhilos en los valores de f_{RL} y RL y en el ancho de banda de sistemas tipo monocapa. Realizando láminas con polvo de microhilo obtenido tras emplear tiempos de molienda entre 1 y 50 minutos.

En el capítulo anterior se mostró la molienda mecánica de bolas como técnica de procesado para disminuir la longitud del microhilo, obteniendo muestras de microhilos con tamaños homogéneos del orden de 100 μm tras 20 min de molienda. En la Fig. 4.12. se muestra varias imágenes obtenidas mediante SEM correspondientes a polvo de microhilo obtenido para tiempos de molienda comprendidos entre 0 y 90 min.

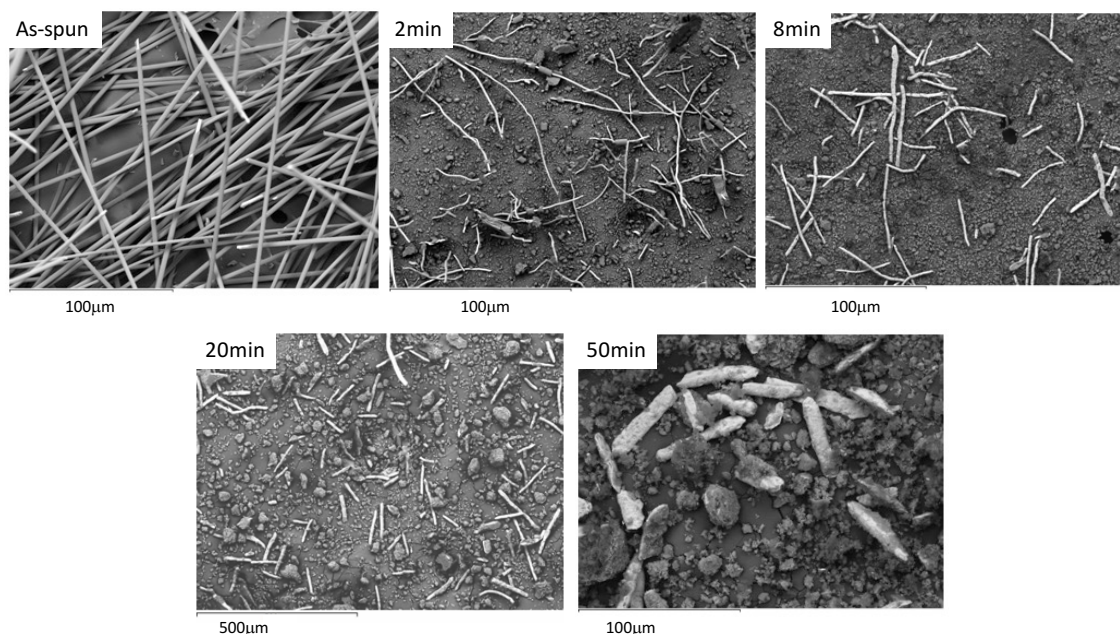


Fig.4.12. Imágenes SEM de polvo de microhilo obtenido para tiempos de molienda comprendidos entre 0 y 50 min.

En el capítulo 3 se mostró que la dispersión de tamaños de los microhilos molidos entre 10 s y 50 min comprende longitudes entre las 1500 y 45 μm , respectivamente. En las imágenes mostradas se observa como al inicio de la molienda el microhilo se desprende de la capa de pírex exterior, y a medida que aumenta el tiempo de molienda comienza a disminuir la longitud al estar la aleación libre. Así pues, se obtienen muestras homogéneas con tamaños inferiores al inicial. Si continuamos moliendo por encima de 1 h, los hilos metálicos se alean con el polvo de pírex presente en la muestra, perdiendo el aspecto cilíndrico que los caracteriza y tomando un aspecto más esferoidal.

La influencia de la longitud de los microhilos en las pérdidas por reflectividad de los *Composites* obtenidos con polvo de microhilo (1-50 min) se presenta en la Fig. 4.13. Las láminas de *Composite* se denominan con una “C” y a continuación el tiempo de molienda empleado en cada uno de ellos expresado en minutos. En este caso, las láminas estudiadas se denominan del siguiente modo: C seguido del tiempo de molienda en minutos y una “p” por estar pintados los *Composites* sobre plástico. Las medidas realizadas son de planchas con un grosor total de 600 μm .

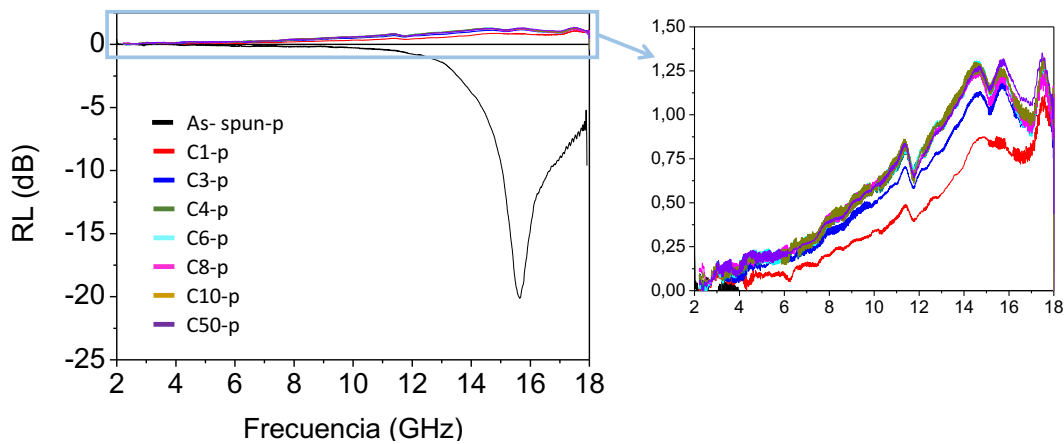


Fig. 4.13. Evolución del patrón de RL en función de la frecuencia para los diferentes *Composites* obtenidos con microhilo molido.

Se observa que, en todos los casos estudiados, los *Composites* muestran valores positivos de RL para el rango de frecuencias empleado. Esto indica que el máximo de atenuación de estas láminas se encuentra a frecuencias superiores a 18 GHz.

Si se considera la simplificación de la aproximación de medio efectivo de *Maxwell Garnett* para el caso de inclusiones cilíndricas mostrado en el apartado 4.2.3. [21,33,34], es posible predecir el valor de la permitividad de los *Composites* a partir de la ec. 4.12. A partir de este valor y haciendo uso de la ec. 4.4., es posible obtener el valor de la reflectividad teórica para el rango de frecuencias estudiado. Pudiéndose evaluar la frecuencia asociada a cada mínimo de reflectividad obtenido, y compararlo con los valores experimentales.

En la Fig. 4.14. se representa el valor real calculado de la permitividad efectiva (ϵ_{ef}') y el valor teórico de la frecuencia de mínima reflectividad (f_R) en función de la longitud de los microhilos obtenidos para tiempos de molienda entre 10 s y 4 h. Siendo los valores de frecuencia representados los correspondientes a un espesor de 900 μm .

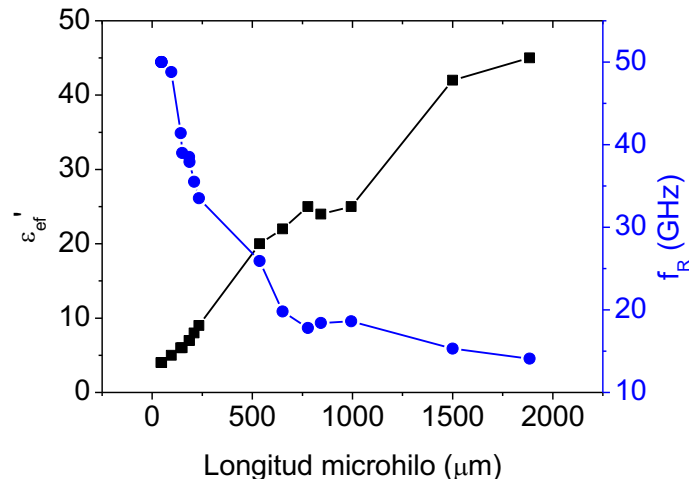


Fig. 4.14. Evolución de la parte real de la permitividad efectiva (ϵ_{ef}') en negro y de la frecuencia de mínima reflectividad (f_R) en azul en función de la longitud de los microhilos.

En esta gráfica se observa cómo la longitud de los microhilos empleados influye directamente en el valor de la frecuencia de mínima reflectividad y, de manera inversa, en el valor de la permitividad. A medida que la longitud de los microhilos es inferior, el mínimo de reflectividad se desplaza a altas frecuencias, mientras que la permitividad disminuye.

Además, el grosor total de los *Composites* influye de manera significativa en el valor de f_R , como se recoge en la ec. 4.14. Así pues, en la Fig. 4.15. se representa la evolución de la frecuencia teórica en función del tiempo de molienda para grosores entre 600 y 1300 μm .

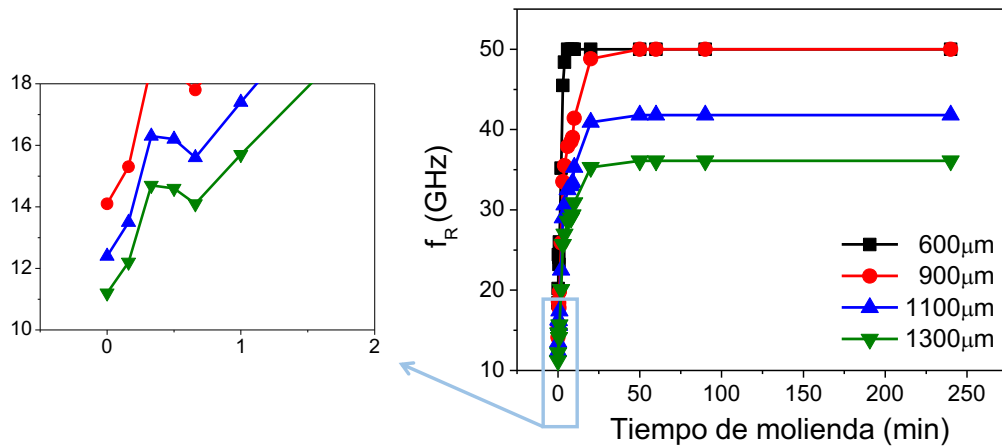


Fig. 4.15. Datos teóricos de la evolución de la frecuencia de mínima reflectividad (f_R) en función del tiempo de molienda y el grosor total de las láminas.

A partir de los datos obtenidos de forma teórica, se muestra como el valor de la frecuencia de mínima reflectividad se desplaza a bajas frecuencias a medida que aumenta el grosor de las láminas. En el detalle mostrado en la Fig. 4.15., se observa que para poder observar los máximos de reflectividad en el rango de medida de las antenas empleadas, entre 2 y 18 GHz, es necesario emplear microhilos molidos menos de 1 min así como láminas con grosores mínimos de 900 μm .

4.4.1.3. *Composite con microhilos molidos menos de 1 minuto.*

A partir del ajuste teórico de las frecuencias de mínima reflectividad de monocapas con microhilo molido mostrado en el apartado anterior, se plantea la posibilidad de mejorar la reflectividad de estos *Composites* empleando microhilos molidos durante tiempos inferiores a 1 minuto. Se espera así poder obtener monocapas de pintura con microhilo molido que presenten mínimos de reflectividad en el rango de frecuencias comprendido entre 2 y 18 GHz.

Las muestras de polvo de microhilo para tiempos inferiores a 1 minuto se caracterizan por estar formados por la combinación de microhilos con y sin cubierta de pírex. A medida que aumenta el tiempo de molienda, el porcentaje de microhilos sin cubierta aumenta y, seguidamente, la aleación libre comienza a disminuir su longitud. En la Fig. 4.16. se muestran varias imágenes del polvo de microhilo obtenido para tiempos de molienda de 20 s en a), 30 s en b), 40 s en c) y 60 s en d).

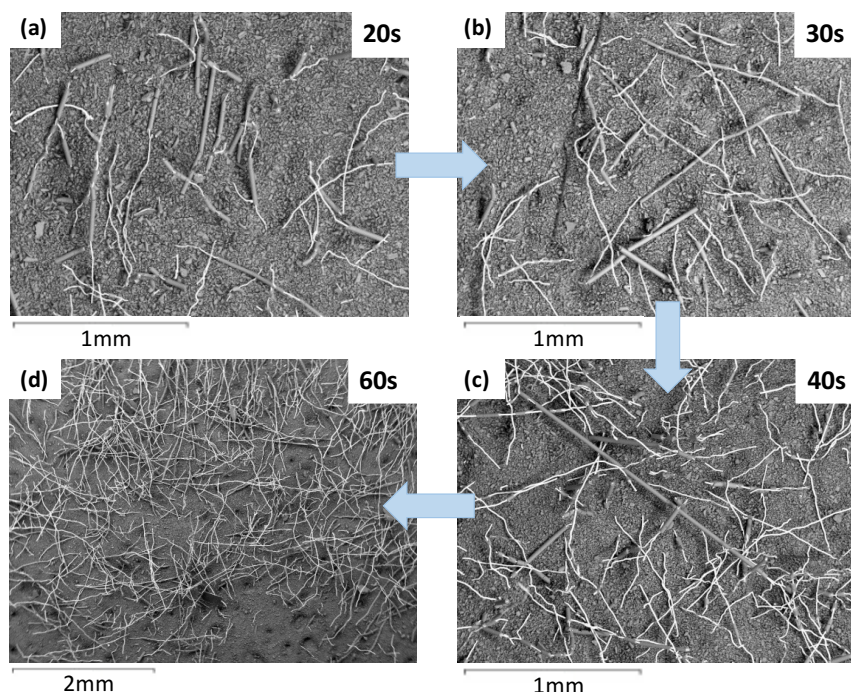


Fig. 4.16. Imágenes de polvo de microhilo obtenido 20 s en a), 30 s en b), 40 s en c) y 60 s en d) de molienda.

Monocapas sobre plástico: Influencia de la distancia de separación del *Composite* al metal

De igual manera que en el caso anterior, las planchas de los *Composites* con microhilo molido se miden variando la distancia de separación al metal, así desplazamos el mínimo de reflectividad a frecuencias inferiores. Las láminas de *Composite* con microhilo molido entre 20 y 60 s se evalúan para diversos grosores de plásticos colocados entre la lámina activa y el metal.

En la Fig. 4.17. se muestra la evolución de RL en función de la frecuencia y del grosor total de los *Composites* con microhilo molido durante 20 s en a) y 40 s en b). En este caso las láminas estudiadas se denominan del siguiente modo: “C” seguido del tiempo de molienda en segundos y una “p” por estar pintados los *Composites* sobre plástico.

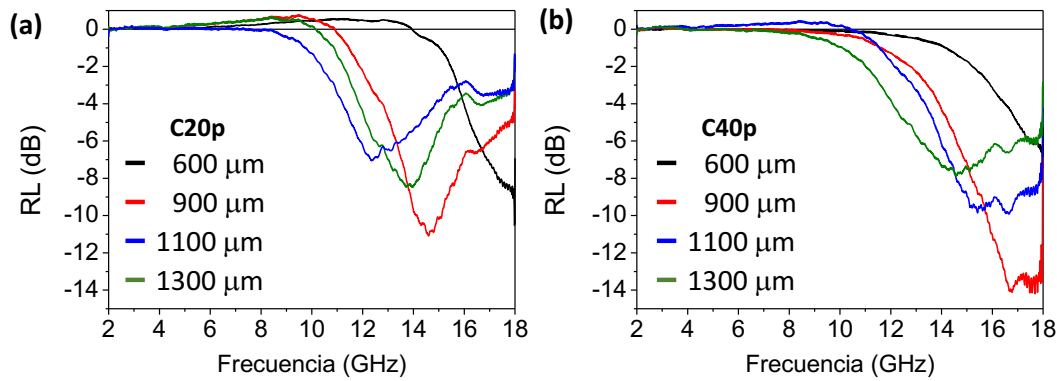


Fig. 4.17. Evolución del módulo de R_m en función de la frecuencia de los *Composites* obtenidos con microhilo molido 20 s en a) y 40 s en b) obtenido para diversos grosores.

En ambos casos, se observa que al aumentar la distancia entre el *Composite* y el metal, el máximo de la curva de atenuación se desplaza a bajas frecuencias, estando dichos resultados de acuerdo con la ec. 4.14.

En el apartado anterior se mostró la relación entre la longitud de los hilos y el valor de ϵ_{ef}' y f_r obtenidos de manera teórica a partir de la aproximación de *Maxwell Garnett* para inclusiones cilíndricas (ec. 4.12.). Del mismo modo se ha calculado el valor teórico para estos *Composites* y se ha comparado con los valores experimentales. En la Fig. 4.18. se observa la evolución de ϵ_{ef}' y f_r en función de la longitud del microhilo. Pudiendo comparar además el valor de la frecuencia de mínima reflectividad teórica y experimental para el caso de *Composites* con grosores de 900 μm .

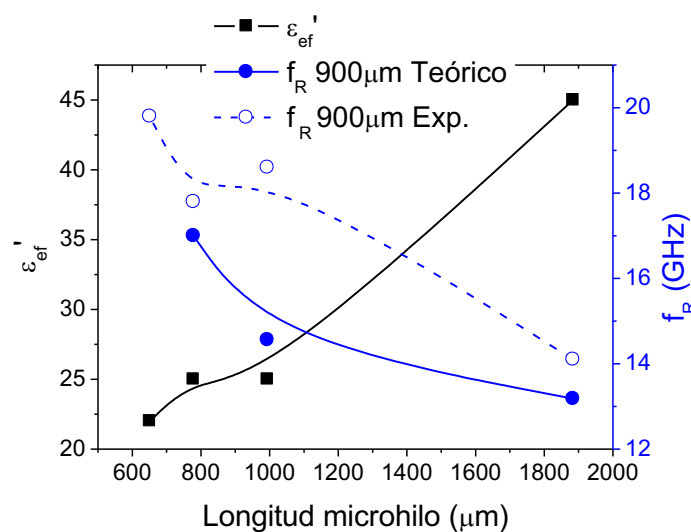


Fig. 4.18. Evolución de la parte real de la permitividad efectiva (ϵ_{ef}') en negro y de la frecuencia mínima de reflectividad (f_R) en azul en función de la longitud de los microhilos para sistemas tipo monocapa.

A partir de la figura se muestra la relación entre la permitividad y la frecuencia con la longitud de las fibras incluidas en las matrices poliméricas de los *Composites*. A medida que la longitud de los microhilos es menor, el valor de la permitividad disminuye y la frecuencia se desplaza a frecuencias altas. Sin embargo, existe una variación en la correspondencia entre los datos de la frecuencia teórica y experimental, a pesar de seguir la misma tendencia con la longitud.

Debemos tener en cuenta que la expresión de *Maxwell Garnett* empleada considera el caso de inclusiones cilíndricas con una longitud homogénea, ec. 4.12. A la hora de hacer el ajuste de dicha ecuación se debe considerar el valor de la longitud de las inclusiones, expresado a través del factor despolarizador. En nuestro caso, dicho valor se corresponde con los valores promedio obtenidos a partir las imágenes SEM de las muestras de polvo de microhilo estudiadas. Sin embargo, como se ha podido observar en la Fig. 4.16., la longitud de los microhilos no es homogénea para estos tiempos de molienda comprendidos entre los 10 y 60 s, existiendo así una gran dispersión de tamaño.

Por ello, la diferencia entre dichos valores se puede explicar a través de esa simplificación de las longitudes, cuando en realidad existe una gran dispersión para cada tiempo de molienda. Además, se debe tener en cuenta que para todos los casos se ha considerado un grosor estándar, cuando puede ser que en algunos casos haya diferencia de varias micras.

Por otro lado, se ha estudiado experimentalmente el comportamiento de estos *Composites* al aumentar su grosor. En la Fig. 4.19. se recogen los valores de la frecuencia de mínima

reflectividad, f_R , en a) y de los valores del módulo de RL en b) de los *Composites* en función del tiempo de molienda obtenidos para varias distancias de separación al metal.

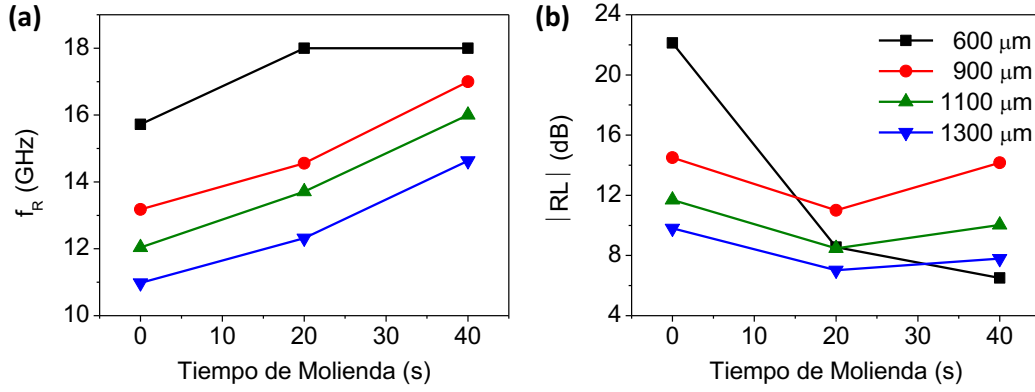


Fig. 4.19. Comparativa de los valores de f_R en a) y del módulo de RL en b) de los *Composites* en función del tiempo de molienda empleado y de su grosor.

Las muestras estudiadas presentan un decaimiento del valor de la reflectividad y de la frecuencia de mínima reflectividad en función del grosor de las láminas, este resultado concuerda con lo indicado en las ecs. 4.12. y 4.14.

Además, se puede observar que a medida que el tiempo de molienda aumenta, el mínimo de reflectividad se desplaza a valores de la frecuencia superiores y el valor de la reflectividad se mantiene prácticamente constante. Obteniéndose valores comprendidos entre los -7 y -14.2 dB para el rango de frecuencias entre 11 y 18 GHz.

Esta evolución de la frecuencia con el tiempo de molienda ha sido mostrada por diversos autores, tanto para el estudio de *Composites* con hexaferritas [43,44], como evaluando el efecto de la morfología de muestras molidas como ferritas de NiZn con carbonilo de hierro [45] en los valores de permitividad y permeabilidad que afectan a los máximos de reflectividad. Otros autores atribuyen la evolución del desplazamiento de la frecuencia de mínima reflectividad a altas frecuencias al efecto de la disminución de tamaño, de micro a nanométrico, que lleva asociado un aumento de la anisotropía superficial en las partículas [46,47,48,49].

En nuestro caso, el valor del campo de anisotropía del microhilo molido para los tiempos cortos de molienda empleados en este apartado, entre 10 y 40 s, no varía de manera significativa. Por ello las diferencias observadas se deben principalmente a la variación de la permitividad dieléctrica, debido a que la variación de la longitud afecta de manera directa a éste valor a través del factor despolarizador.

A continuación, en la Fig. 4.20. se muestra la evolución del ancho de banda (BW) de estos *Composites* comparado con los resultados del *Composite As-spun* expresados para los diversos grosores empleados.

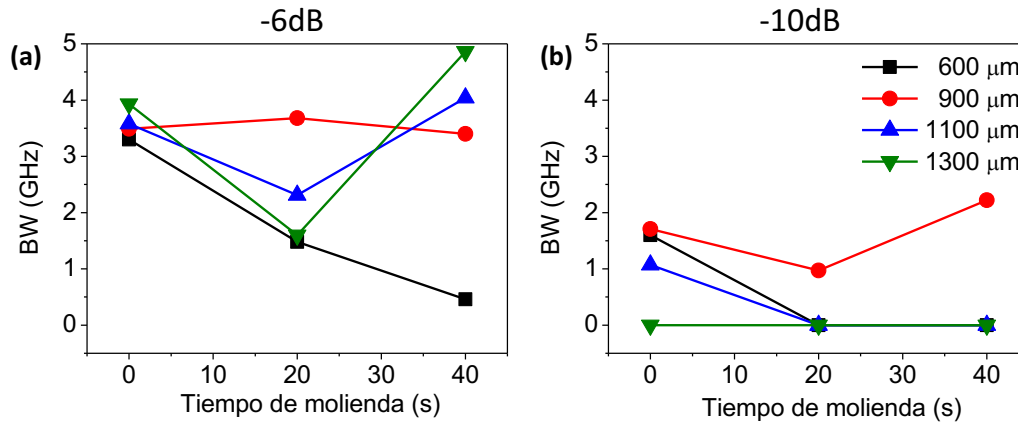


Fig. 4.20. Evolución del ancho de banda en función del tiempo de molienda y del grosor para un nivel de reflectividad de -6 dB en a) y de -10 dB en b).

Como puede observarse, el ancho de banda disminuye a medida que aumenta la distancia de separación del *Composite* al metal, superando los valores que presentan las muestras de *Composites As-spun*. Por otro lado, al aumentar el tiempo de molienda se consiguen valores de BW superiores. Así pues, en función del tiempo de molienda y del espesor elegido es posible obtener anchos de entre 1 y 2 GHz, para niveles de -10 dB y de 1.6 a 4.9 GHz, para niveles de -6 dB.

De tal manera, que para un nivel de -6 dB se observa un ancho máximo de banda de hasta 4.9 GHz, tras 40 s de molienda y un grosor de 1300 μm . Por otro lado, el ancho de banda superior obtenido para un nivel de -10 dB es de 2.2 GHz en el caso de muestras con microhilo molido 40 s y un grosor de 900 μm .

A continuación, en la Fig. 4.21. se recoge la evolución de los valores experimentales del módulo de las pérdidas por reflectividad (RL) y del ancho de banda (BW) en función del valor de la permitividad efectivo obtenido a partir de la aproximación de *Maxwell Garnett* para inclusiones cilíndricas (ec. 4.12.).

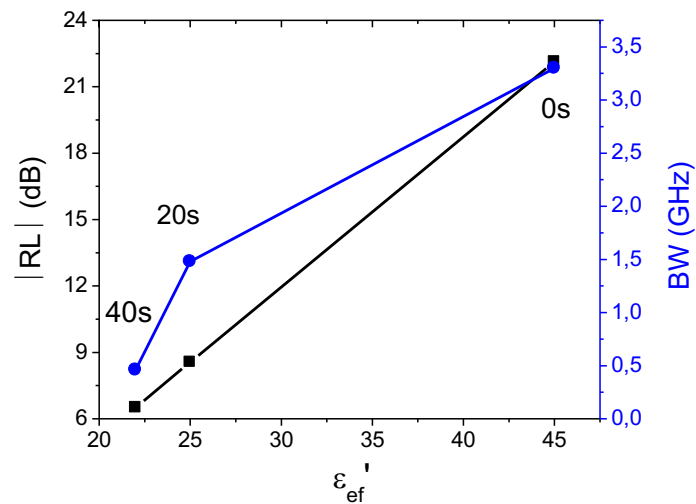


Fig. 4.21. Evolución del módulo de RL y de BW en función de la permitividad efectiva obtenida a partir de la aproximación de *Maxwell Garnett* para *Composites* obtenidos con microhilos molidos entre 0 y 40 s y un grosor de 600 μm .

Anteriormente, en la Fig. 4.18. se mostró cómo el valor de la permitividad disminuye a medida que la longitud del microhilo es inferior, es decir, a medida que el tiempo de molienda aumenta. En la Fig. 4.21. se muestra la variación de la permitividad a medida que la longitud del microhilo es menor, permitiendo obtener superiores valores del ancho de banda y de la reflectividad.

En este apartado, por tanto, se ha mostrado que es posible mejorar el ancho de banda de este tipo de *Composites* al emplear microhilos con una longitud inferior a 2 mm, consiguiendo aumentos de hasta un 24 y un 30% para niveles de -6 y -10 dB, respectivamente. Mediante la aproximación teórica se han podido validar también los datos experimentales, además de poder comprobar la relación entre el valor de la permitividad y la eficiencia a alta frecuencia de las planchas con microhilo molido. Comprobándose así la influencia de la longitud de los microhilos a través del valor de la permitividad y mostrándose la mejora en el comportamiento de estos *Composites*.

Monocapas sobre metal

Una vez analizada la evolución de los *Composites* con polvo de microhilo en función de la distancia de separación al metal, se procede a pintar el *Composite* directamente sobre una plancha metálica. Realizándose dos tipos de grosores de la pintura, 700 y 1000 μm .

En la Fig. 4.22. se observa la evolución de RL en función de la frecuencia para *Composites* obtenidos con microhilo molido para tiempos comprendidos entre 10 y 60 s, siendo el grosor de la pintura en de 700 μm en a) y 1000 μm en b). En este caso, las láminas estudiadas se denominan

del siguiente modo: C seguido del tiempo de molienda en segundos y una “m” por estar pintados los *Composites* sobre metal.

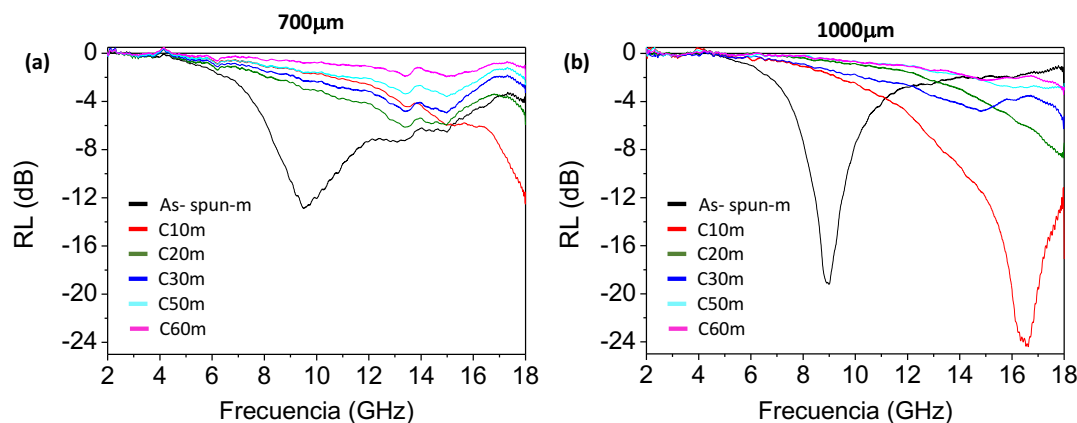


Fig. 4.22. Evolución de *RL* en función de la frecuencia para *Composites* obtenidos con microhilos molidos entre 20 y 60 s, con grosor de 700 μm en a) y 1000 μm en b).

A partir de las gráficas mostradas, se observa una disminución de la reflectividad de los *Composites* a medida que avanza el tiempo de molienda. Esto se debe a que mínimo de reflectividad se encuentra a frecuencias superiores a los límites de las antenas empleadas, 18 GHz. Por ello, sólo se observa un máximo en el caso de la plancha con microhilo molido 10 s y con un grosor de 1000 μm . Presentando dicha lámina un valor de -24 dB a 16.5 GHz, superior a la *RL* de la muestra *As-spun*, que era de -16.5 dB a 9 GHz.

Además, la plancha C10 presenta un ancho de banda superior a la *As-spun*, obteniéndose para un nivel de -10 dB un valor de 3.8 GHz frente a los 1.4 GHz del *Composite As-spun*. Y presentando también, para un nivel de -6 dB, anchos de banda de 5.5 GHz, superiores a los 2.5 GHz de la lámina *As-spun*.

En la Tabla 4.1. se recogen los mejores valores, máximos y mínimos, de los anchos de banda que presentan estas monocapas de microhilo molido. En cada una de ellas se especifica el grosor total del *Composite*, es decir, incluyendo grosor de la pintura y la distancia de separación del metal empleada.

Tabla 4.1. Anchos de banda de *Composites* con microhilo molido en sistemas tipo monocapa

<i>Lámina</i>	-6 dB (GHz)	<i>Lámina</i>	-10 dB (GHz)
<i>As-spun</i> -p- 1100μm	3.9	<i>As-spun</i> -600μm	1.6
C20p-600μm	3.7	C20p-600μm	1.7
C40p- 1300μm	4.9	C40p- 900μm	2.2
<i>As-spun</i> -m-1000μm	2.5	<i>As-spun</i> -m-1000μm	1.4
C10m-1000μm	5.5	C10m-1000μm	3.8

A partir de los resultados obtenidos, se ha demostrado la capacidad de las monocapas con polvo de microhilo para mostrar pérdidas por reflectividad y anchos de banda superiores a los *Composites* formados por microhilos con una longitud de 2 mm.

4.4.2. Sistemas tipo bicapa

En este apartado se estudia la capacidad de apantallamiento de sistemas bicapa compuestos por distintas capas de microhilo *As-spun* y microhilo molido. Para ello se primero se aplica primeramente una capa de pintura con microhilo *As-spun* y a continuación se aplica encima de ella otra capa de pintura con microhilo molido. Realizándose distintas muestras para tiempos de molienda comprendidos entre 20 y 60 s. La relación en peso de pintura-microhilo en cada capa es de 97.6-2.4% respectivamente.

En la Fig. 4.23. se observa la evolución de *RL* frente a la frecuencia de estos sistemas bicapas para grosores de 800 en a), 1100 en b), 1300 c) y 1500 μm en d). Denominando cada capa con una C seguida del tiempo de molienda en segundos y acompañado de una “p” por estar pintadas sobre plástico.

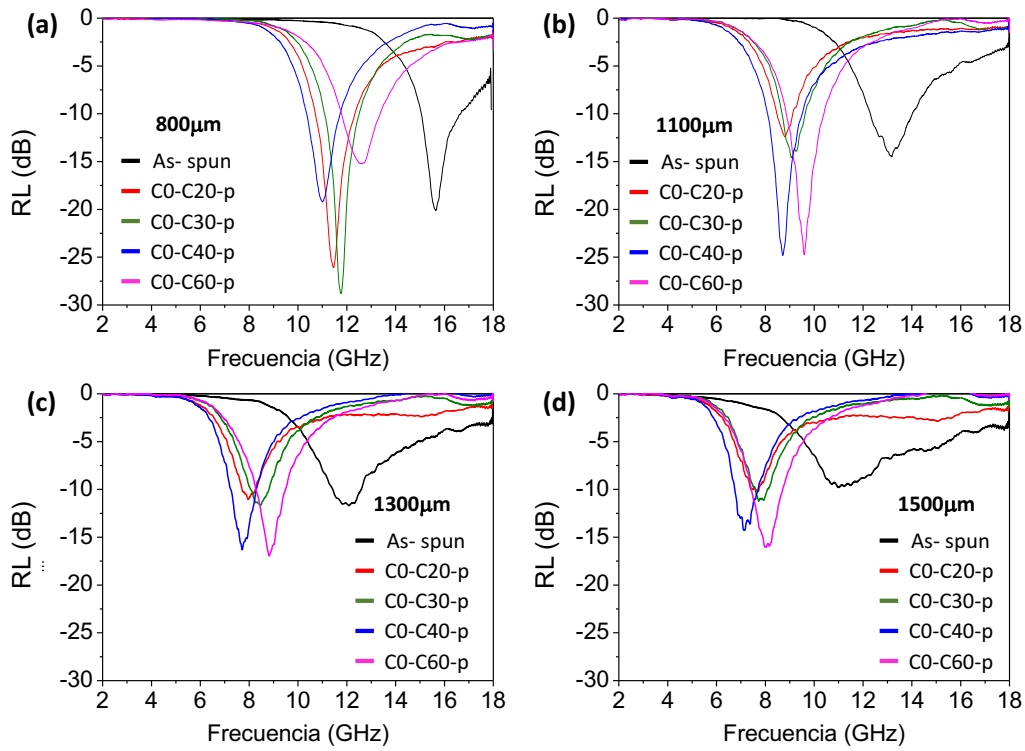


Fig. 4.23. Evolución de RL frente a la frecuencia de estos sistemas bicapas para grosores de 800 μm en a), 1100 μm en b), 1300 μm en c) y 1500 μm en d).

Como puede verse, los máximos de reflectividad se desplazan a bajas frecuencias si se compara con la plancha *As-spun*, estando centrados en la zona comprendida entre 7 y 13 GHz.

Si comparamos los valores de la frecuencia de mínima reflectividad experimental con los obtenidos teóricamente a partir de la ec. 4.14., observamos la misma evolución en función del tamaño de los microhilos que en los casos anteriores. En la Fig. 4.24. se muestra la evolución de ϵ_{ef}' y f_R en función de la longitud del microhilo. Además, se compara el valor de la frecuencia teórica y experimental para el caso de *Composites* con grosores de 1100 μm .

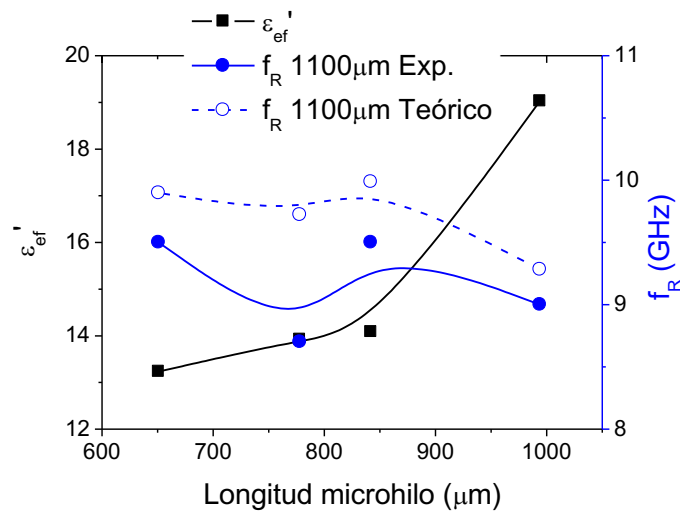


Fig. 4.24. Evolución de la parte real de la permitividad efectiva (ϵ'_{ef}) en negro y de la frecuencia de mínima reflectividad (f_R) en azul en función de la longitud de los microhilos molidos empleados en los sistemas tipo bicapa.

Se observa la misma tendencia en el comportamiento de los valores de la frecuencia de mínima reflectividad y de la permitividad en función de la longitud, que los observados en los casos anteriores, esto es, desplazamiento a frecuencias superiores y disminución de ϵ'_{ef} según disminuye el tamaño del microhilo empleado.

A continuación, se recoge el estudio de la influencia del grosor de los *Composites* en los valores del módulo de mínima reflectividad y el valor de la frecuencia asociada. En la Fig. 4.25. se representan los valores de la frecuencia de mínima reflectividad en a) y el valor máximo del módulo de la reflectividad en b) obtenidos en función del tiempo de molienda para sistemas bicapa de distinto grosor.

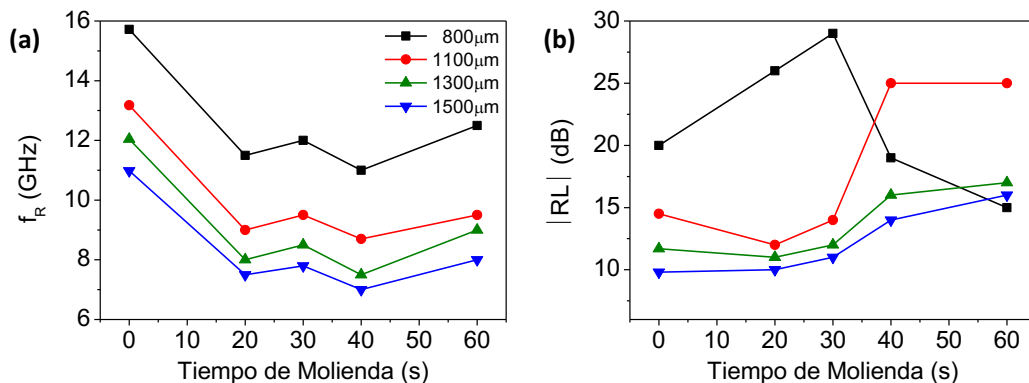


Fig. 4.25. Comparativa de los valores de f_R en a) y módulo de RL en b) de los sistemas bicapa de *Composites* en función del tiempo de molienda y del grosor de las láminas.

En la Fig. 4.25.a., se observa como el mínimo de reflectividad se sitúan en frecuencias inferiores al aumentar el grosor del *Composite*. En el caso de la plancha *As-spun*, los valores se encuentran en un intervalo entre 11 y 16 GHz, y en el caso de las bicapas entre 7 y 12.5 GHz.

En cuanto a los valores del módulo de mínima reflectividad, estos disminuyen con la distancia de separación del metal y aumentan con el tiempo de molienda. En la Fig. 4.25.b., se observa que los valores del módulo de *RL* varían entre los 15 y 29 dB, representando un aumento del valor de la absorción hasta en un 40% si los comparamos con el *Composite As-spun*. Por otro lado, al aumentar *d* por encima de 800 μm los valores disminuyen, obteniendo entre -10 y -25 dB de mínima reflectividad. Estos valores son superiores al de las monocapas de pintura con microhilos de 2 mm, comprendidos entre los -10 y -20 dB.

Por otro lado, el ancho de banda disminuye con la distancia *d* y aumenta con el tiempo de molienda. Sin embargo, para niveles de reflectividad de -6 y -10 dB los resultados obtenidos son inferiores a los que presenta el *Composite As-spun*, como se recoge en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Anchos de banda de *Composites* con microhilo molido en forma de bicapa

<i>Lámina</i>	<i>-6dB (GHz)</i>	<i>-10dB (GHz)</i>
As-spun	3.9	2.4
Bicapas	2.9	1.3

Por lo tanto, mediante el desarrollo de estructuras bicapa, formadas a partir de una primera capa de microhilo de 2 mm y una segunda capa de microhilo molido, es posible aumentar la capacidad de atenuación de los *Composites* hasta en un 40% en láminas con un grosor total de 400 μm . Así mismo, destaca que el uso de microhilos con distintas longitudes permite desplazar el mínimo de reflectividad a bajas frecuencias sin necesidad de aumentar el grosor de la capa activa.

4.4.3. Mezclas: Monocapa de microhilo molido y microhilo *As-spun*.

En este apartado se plantea la posibilidad de emplear el microhilo como aditivo en las planchas fabricadas con microhilo *As-spun*. Para ello, se obtuvieron monocapas con mezcla de microhilo molido y microhilo con 2 mm de longitud en las siguientes proporciones en peso, 17-83%, 33-67%, 67-33%. Siendo posible así evaluar el efecto de la longitud de los microhilos en las mezclas a partir del análisis del máximo de las pérdidas por reflectividad, del desplazamiento en frecuencia y del ancho de banda en cada caso.

Las muestras de microhilo molido empleadas son las correspondientes a tiempos de molienda de 20 s, 20 min, 50 min y 4 h, y caracterizados por poseer longitudes de 1000, 100, 60 y 45 μm

respectivamente. La relación en peso de pintura-microhilo total fue de 97.6 y 2.4%, respectivamente.

En la Fig. 4.26., se muestra la evolución de la atenuación de las planchas para distintas proporciones de *microhilo molido* y *As-spun*, estas láminas poseen un grosor total de 600 μm .

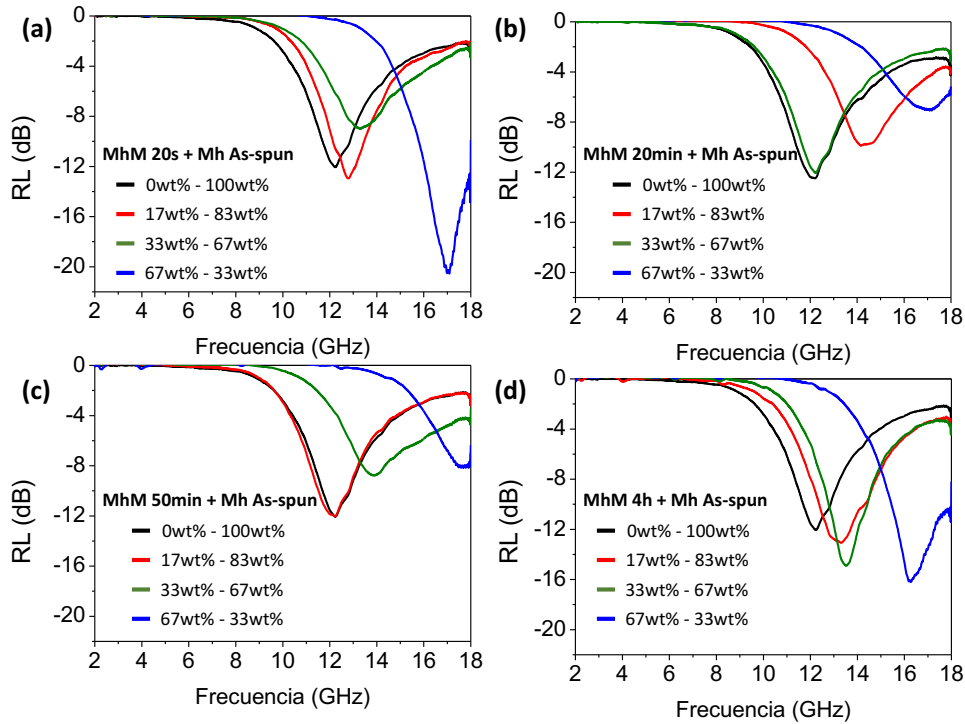


Fig. 4.26. Evolución de RL en función de la frecuencia de las planchas para distintas proporciones de microhilo molido y *As-spun* con un grosor de 600 μm .

En todas las muestras, el mínimo de reflectividad se desplaza a altas frecuencias a medida que el porcentaje de microhilo molido aumenta en el *Composite*, independientemente de la longitud de los microhilos.

También se ha evaluado la influencia de la separación respecto del metal en estos *Composite*, midiendo las muestras para grosores entre 600 y 1300 μm . En la Fig. 4.27., se muestran los valores de f_R y RL de los *Composites* obtenidos empleando microhilo molido junto con microhilo *As-spun* en distintas concentraciones, y con distintos grosores.

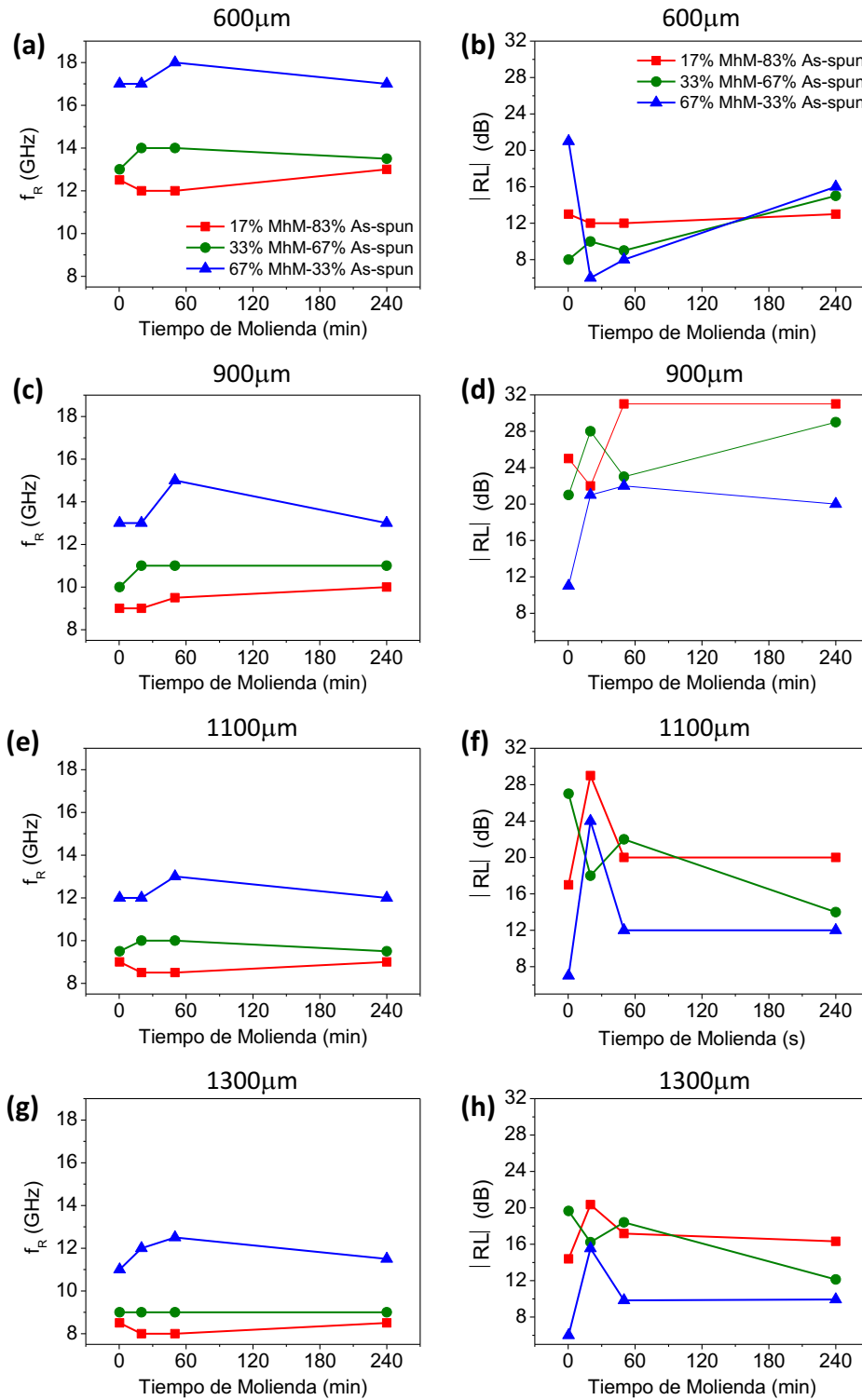


Fig.4.27. Evolución de f_R y $|RL|$ en función del tiempo de molienda para distintos grosores y proporciones de microhilo molido empleadas.

A partir de las gráficas mostradas, se observa que el mínimo de reflectividad se desplaza a bajas frecuencias a medida que aumenta el grosor y a altas frecuencias si se aumenta el porcentaje de microhilo molido en las láminas.

Por otro lado, a medida que aumenta el tiempo de molienda, el máximo de RL se desplaza a frecuencias más elevadas. De forma más detallada, a medida que aumenta el tiempo de molienda es posible observar un incremento de estos valores para grosores de entre 600 y 1100 μm . Pudiendo obtener hasta -31 dB en el caso de las muestras molidas durante 240 min para un grosor de 1100 μm . Sin embargo, en el caso de grosores de 1100 μm , los valores de RL se mantienen en un intervalo más constante a medida que avanza el tiempo de molienda. Obteniéndose en este caso valores comprendidos entre los -8 y -20 dB para las distintas proporciones empleadas.

A partir de la aproximación de *Maxwell Garnett*, es posible evaluar la influencia de los porcentajes empleados de microhilo molido y microhilo de 2 mm en los valores de la permitividad efectiva y la frecuencia de mínima reflectividad, ec. 4.12 y 4.14. En la Fig. 4.28., se muestra la evolución de la permitividad efectiva en función del tiempo de molienda.

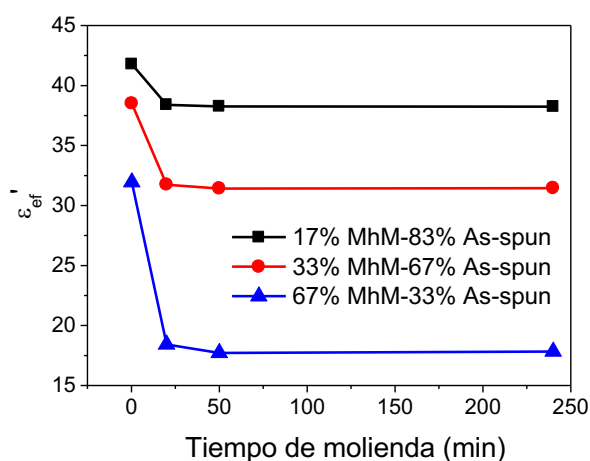


Fig. 4.28. Evolución de la parte real de la permitividad efectiva (ϵ'_{ef}) en función del tiempo de molienda.

A medida que los microhilos poseen menor longitud, debido a la evolución de la molienda, el valor de la parte real de la permitividad disminuye. Además, se observa una fuerte caída de ϵ'_{ef} para tiempos inferiores a 20 min, y luego existe una disminución más gradual a medida que aumenta el tiempo de molienda. Esto se debe a que para tiempos inferiores a 20 min, las muestras se caracterizan por poseer una gran dispersión de tamaños, de 200 a 2000 μm . Y sin embargo, para tiempos superiores a 20 min, las muestras son más homogéneas y los tamaños están comprendidos entre 45 y 200 μm aproximadamente. Esto se puede observar en detalle en las imágenes del polvo de microhilo recogidas en la Fig. 4.12. Todas estas diferencias se acentúan a medida que el porcentaje de microhilo molido empleado en las mezclas es mayoritario.

Por otro lado, se han comparado los valores de la frecuencia experimentales con los teóricos obtenidos al considerar la ec. 4.4 de la reflectividad. De tal forma, que en la Fig. 4.29. se muestra la comparativa entre los valores teóricos y experimentales de f_R en función del tiempo de molienda para láminas con 900 y 1100 μm de grosor.

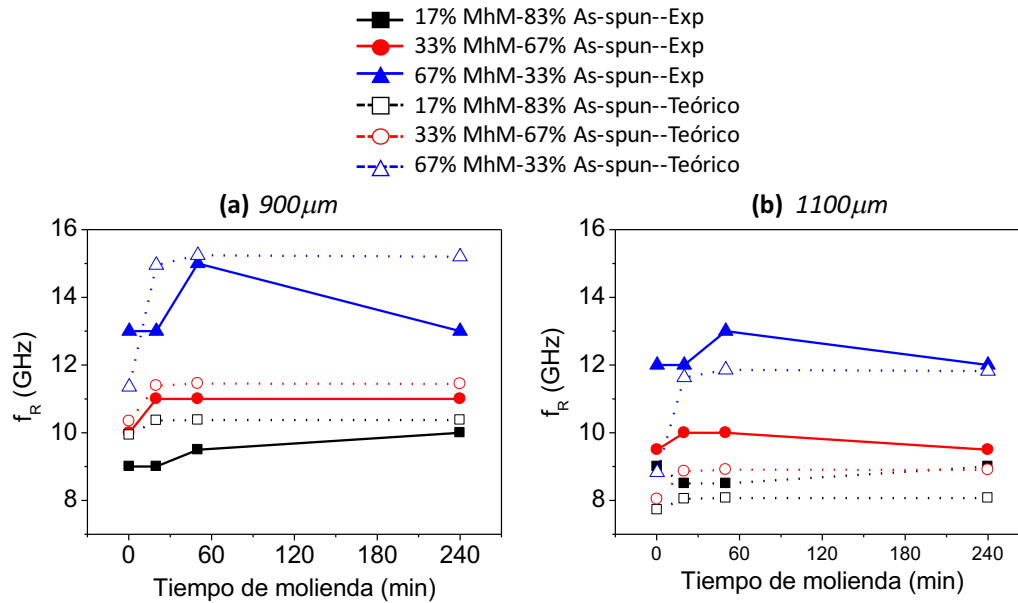


Fig. 4.29. Comparativa de los valores de la frecuencia asociada al mínimo de reflectividad teórico y experimental en función del tiempo de molienda y de las mezclas realizadas.

A partir de la comparativa entre las medidas experimentales y teóricas se observa una misma tendencia. Así pues, a medida que los microhilos empleados son más cortos, f_R se desplaza a altas frecuencias, aumentando además con el porcentaje de microhilo molido empleado. Se obtiene también un desplazamiento de f_R a bajas frecuencias, a medida que el grosor de las láminas aumenta.

Por otro lado, se observa una discrepancia entre los valores teóricos y experimentales en el valor de las frecuencias obtenidas, que disminuye a medida que el tiempo de molienda aumenta. Esto se debe principalmente a que, para obtener el factor despolarizador para cada tiempo de molienda, se ha considerado el valor promedio de las longitudes observadas, pero, tal y como se ha ido comentando a lo largo del capítulo, las muestras de microhilo molido se caracterizan por poseer una gran dispersión de tamaños. Por ello, la diferencia es más significativa en el caso de las muestras para tiempos inferiores a 20 min, cuando las muestras son muy heterogéneas. Siendo además, más manifiesto el error a medida que el porcentaje de microhilo molido aumenta.

En cuanto a los anchos de banda que presentan este tipo de muestras, se ha analizado la evolución de BW en función del tiempo de molienda, el espesor de las láminas y el porcentaje de microhilo

molido empleado para los niveles de reflectividad de -6 y -10 dB. En la Fig. 4.30., se representa la evolución del ancho de banda para los distintos porcentajes en peso de microhilo molido y de 2 mm empleado, en a), b), c), e), f), y g); junto con el valor que presenta la lámina *As-spun* en d).

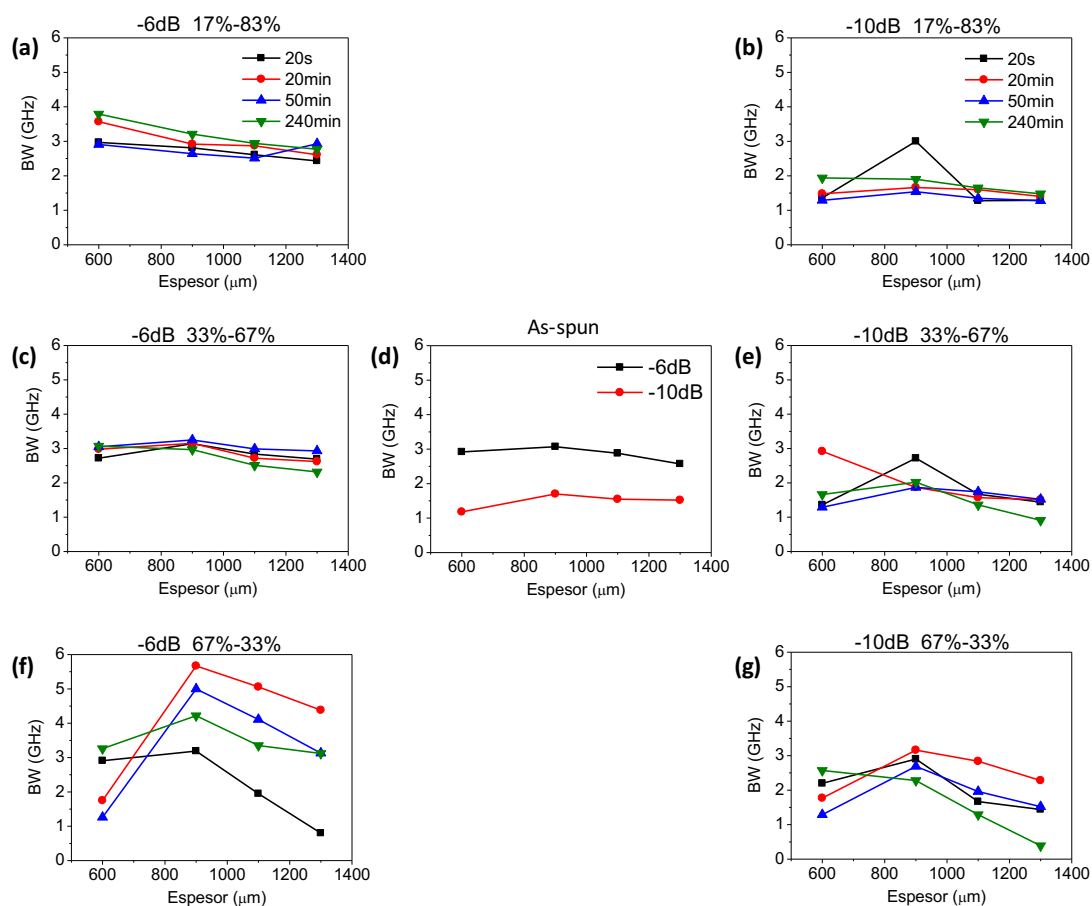


Fig. 4.30. Evolución del ancho de banda (BW) en función del espesor total de los *Composites* y de las proporciones de microhilo molido y *As-spun* empleados para los niveles de -6 y -10 dB.

El ancho de banda aumenta a medida que se incrementa el porcentaje de microhilo molido empleado. Esto se debe principalmente a que al aumentar la fracción de volumen de fibras de menor longitud, estamos creando nuevos caminos de conducción a través de la matriz polimérica no conductora, lo que se traduce en una mejora de los valores de reflectividad.

Por otro lado, el grosor de las láminas, al igual que pasaba en el caso de la muestra *As-spun*, no afecta de forma significativa en los valores de BW de la mayoría de las muestras. Sin embargo, en el caso de las muestras con mayor cantidad de microhilo molido, los valores de BW aumentan a medida que aumenta la distancia.

Al emplear mayor cantidad de microhilo molido (relación de peso 67-33%), es posible diferenciar el efecto de la longitud de los microhilos en el ancho de banda. Observándose que los valores de BW son superiores en el caso de las muestras con microhilo molido durante 20 minutos y disminuyen a medida que el tiempo de molienda aumenta. Esto puede ser debido a que para ese tiempo las muestras poseen una longitud bastante homogénea, de unas 100 μm . Sin embargo, para los demás tiempos de molienda empleados la distribución de tamaños es heterogénea.

En todos los casos estudiados, los valores de BW son superiores a las muestras con microhilo de 2 mm, obteniéndose hasta el doble de ancho en algunos casos. En la Tabla 4.3. se recogen los valores de BW máximos obtenidos para láminas del mismo grosor total (900 μm).

Tabla 4.3. Anchos de banda en mezclas de microhilo molido y *As-spun* con un grosor de 900 μm .

<i>Lámina</i>	<i>-6 dB (GHz)</i>	<i>-10 dB (GHz)</i>
<i>As-spun</i>	3.0	1.7
Mezcla 67-33%-20min	5.7	3.2

Al modificar el porcentaje de microhilo molido y de microhilo de 2 mm en este tipo de *Composites*, podemos ajustar las pérdidas dieléctricas, logrando que el máximo de las pérdidas por reflectividad pase de un valor de -13.2 dB, en el caso de la lámina *As-spun*, a -31 dB en las mezclas para grosores de 900 μm . Además, permite desplazar la frecuencia para intervalos entre 8 y 18 GHz sin necesidad de aumentar el grosor de las láminas. Así mismo, destaca el aumento de hasta el doble del ancho de banda que presentan estas muestras.

4.5. CARACTERIZACIÓN ELECTROMAGNÉTICA DE *COMPOSITES* CON MATRIZ POLIMÉRICA CONDUCTORA.

La principal ventaja que presentan los polímeros conductores es la posibilidad de obtener materiales muy ligeros, con una elevada resistencia ambiental [50,51,52] y que además presentan elevados valores de apantallamiento [53,54]. Estas características permiten su empleo en sectores específicos como el aeronáutico y naval.

En el caso de *Composites* con inclusiones metálicas, debemos además considerar el volumen crítico de percolación [9,10]. Este factor permite obtener una óptima dispersión de las fibras en la matriz, afectando así a los valores de reflectividad y anchos de banda de los *Composites*. Por ello, son numerosos los autores que han relacionado dicho aspecto con los valores de conductividad, permitividad y por tanto con la capacidad de apantallamiento de este tipo de materiales.

Kaynak *et al* [55,56], evalúan los valores de la conductividad como herramienta para optimizar los valores de absorción en películas de polipirrol dopado. Colaneri *et al* [53] muestran, a través de experimentos realizados con polianilina dispersada en matrices termoplásticas, la dependencia que existe entre la conductividad y el volumen crítico de percolación, v_c , según indica la siguiente expresión [8,9,57]:

$$\sigma \propto (v - v_c)^\beta \quad [4.16.]$$

Donde σ es la conductividad del *Composites*, v es la fracción de volumen, v_c es el umbral de percolación, y β es un exponente crítico.

Esta relación permite relacionar la mejora de los valores de reflectividad debido al aumento de la conductividad a través del incremento del volumen de fibras conductoras empleadas. De tal forma que algunos autores han podido observar valores de apantallamiento de entre -20 y -40 dB, para intervalos de frecuencia de entre 8 y 12 GHz, a partir de la optimización del volumen de percolación de nanotubos de carbono [58,59], o grafeno [60] en matrices poliméricas. Otros autores han empleado la ec. 4.16. para evaluar la influencia del límite de percolación en los valores de permitividad [61,62].

Por todas estas razones, como vía de optimización de *Composites* de matrices poliméricas reforzadas con microhilos, se plantea en este apartado el empleo de una matriz polimérica conductora en lugar de la pintura comercial. De entre los numerosos tipos de polímeros conductores destacan la polianilina y el polipirrol. En esta tesis se ha escogido el polipirrol debido a las características que presenta: i) valores de conductividad superiores, 10^2 y $7.5 \cdot 10^3$ S/m [63,64,65], ii) potencial de reducción inferior, iii) resistividad frente a la corrosión [66,67], iv) el pirrol no es un monómero carcinógeno, al contrario que otros monómeros como la anilina [51], y v) por presentar valores superiores de apantallamiento electromagnético en el rango de las microondas [5,6,55,68,69].

Así pues, en este apartado se muestran los resultados obtenidos para las láminas activas de *Composites* obtenidos a partir de la mezcla de polipirrol (PPy) con microhilos de 2 mm de longitud. De esta forma es posible examinar la influencia de la matriz polimérica conductora en la capacidad de apantallamiento de los *Composites*, a partir del análisis de la evolución de las pérdidas por reflectividad, del desplazamiento en frecuencia y del ancho de banda que presenten.

Partiendo del esquema mostrado en la Fig. 4.8, se han realizado diversas láminas con distinto contenido de PPy y de microhilo, es decir, empleando 3 y 6 g de PPy junto con 0.6 y 1.2 g de microhilo. En la Fig. 4.31. se muestra una comparativa de los distintos patrones de reflectividad en función de la frecuencia obtenidos según la matriz polimérica empleada, mostrando los *Composites* con 3 g de PPy en a) y de 6 g en b).

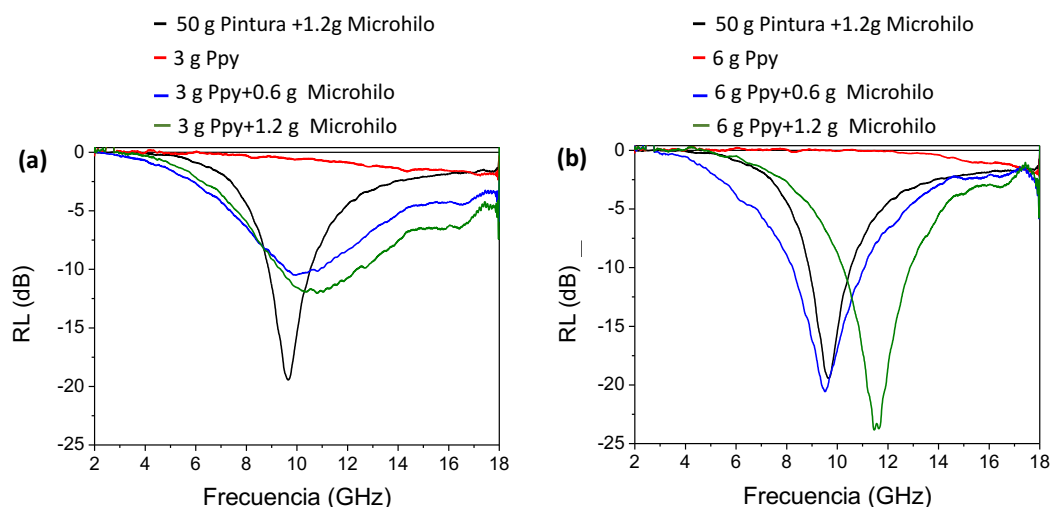


Fig. 4.31. Evolución de RL en función de la frecuencia para distinta cantidad de PPy empleada, 3 g en a) y 6 g en b).

A partir de los datos mostrados, se observa que el empleo de polímeros conductores tipo PPy como matriz aumenta las propiedades de este tipo de materiales con inclusiones magnéticas. Observándose un aumento del ancho de banda y de los valores de reflectividad.

En la Fig. 4.32. se recoge la evolución de la frecuencia de mínima reflectividad (f_R) y del valor del módulo de las pérdidas por reflectividad (RL) en función de la cantidad de microhilo presente en los *Composites* de matriz polimérica conductora, PPy, comparados con los valores obtenidos con los *Composites* de matriz no conductora, pintura.

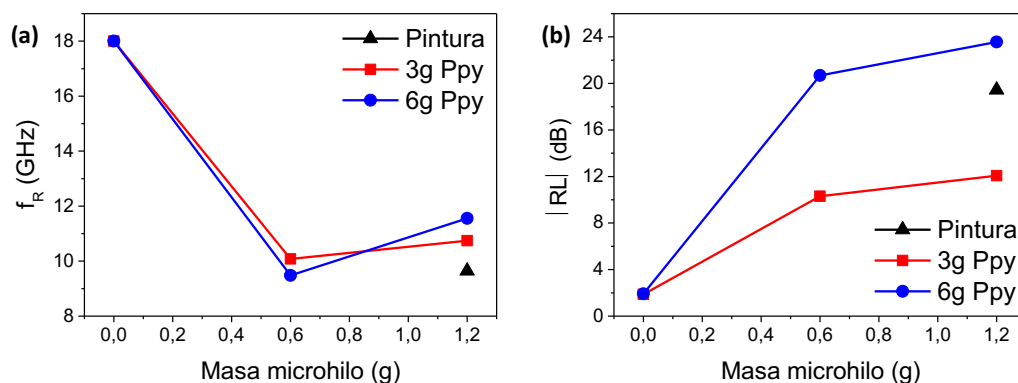


Fig. 4.32. Evolución de f_r en a) y $|RL|$ en b) en función de la cantidad de microhilo para *Composites* de matriz polimérica conductora.

En el caso de las muestras realizadas con PPy, se observa un ligero desplazamiento del mínimo de reflectividad a altas frecuencias. Siendo además superior cuando la cantidad de microhilo y de PPy aumenta.

Las pérdidas por reflectividad aumentan a medida que el porcentaje de microhilo empleado en las mezclas es superior, obteniéndose valores de hasta -24 dB, valor superior al obtenido con pintura, -20 dB. Al aumentar la fracción de volumen de fibras conductoras, las pérdidas dieléctricas disminuyen y por ello los valores de reflectividad son superiores, como muestra la ec. 4.12.

Así mismo, se observa un aumento muy significativo del ancho de banda al emplear PPy como matriz polimérica frente a la pintura comercial, obteniéndose valores de 9 y 3 GHz para niveles de 6 y 10 dB respectivamente. En la Tabla 4.4. se recogen los intervalos de BW que presentan este tipo de muestras.

Tabla 4.4. Anchos de banda en <i>Composites</i> con PPy y microhilo de 2mm.		
Lámina	-6dB (GHz)	-10dB (GHz)
<i>As-spun</i>	3.0	1.7
<i>Composite</i> 3g PPy+1.2g Microhilo	8.7	3.2

Destaca principalmente el aumento del ancho de banda de estas muestras, obteniéndose valores de entre 4.6-8.7 GHz y 1.4-3.2 GHz para niveles de reflectividad de -6 y -10 dB respectivamente. Esto es debido a que al aumentar la conductividad de la matriz se modifica también el valor de la permitividad, siendo mayor a medida que la proporción de PPy es superior.

Por tanto, el aumento en los valores de reflectividad se debe principalmente al aumento de la fracción de volumen que modifica de manera significativa la permitividad, como se muestra en la ec. 4.12. Por otro lado, el aumento del ancho de banda se debe al aumento de la conductividad de la matriz, que modifica también el valor de la permitividad, siendo mayor a medida que la proporción de PPy es superior.

Mediante el empleo de matrices conductoras, por tanto, se ha mostrado la posibilidad de mejorar la efectividad del apantallamiento en un 20% de los *Composites* de matriz polimérica con microhilos magnéticos amorfos. Destacando la posibilidad de ampliar el ancho de banda de los estos, llegándose a obtener valores de hasta el triple para un nivel de -6 dB y hasta del doble para un nivel de -10 dB de los que presentan los *Composites* con matrices no conductoras (pintura comercial) y microhilos de 2 mm.

4.6. ESCALADO INDUSTRIAL.

En este capítulo se propone la molienda mecánica de bolas de alta energía como técnica de reciclaje para poder reutilizar los microhilos sobrantes obtenidos durante el proceso de fabricación. Estos restos suelen estar formados por microhilos de longitudes muy diferentes, restos de las cubiertas de plástico y además, tienden a agruparse formando bolas. Por todo esto, resulta muy complejo incluirlos en la pintura, provocando un acabado superficial defectuoso de los *Composites*, y por tanto resultando inservibles.

A lo largo de esta tesis se ha comentado que el proceso de molienda mecánica de bolas permite disminuir el tamaño de partícula de una muestra. En este capítulo, esta técnica se ha empleado para disminuir la longitud de los microhilos magnéticos amorfos, obteniéndose muestras homogéneas que pueden ser incluidas en las pinturas empleadas. Esta técnica de fabricación destaca principalmente por ser económica y fácilmente escalable; por ello es empleada de manera habitual en diversos sectores como son la industria alimentaria, farmacéutica, petroquímica, de construcción, minera o metalúrgica entre otros.

En cuanto al escalado industrial de productos aleados únicamente dependerá del aumento del número y de la capacidad de los tarros que se vayan a emplear. Y en cuanto al material de los tarros en el caso de las muestras estudiadas en esta tesis, es posible emplear aceros inoxidables en lugar de endurecidos, reduciendo sustancialmente el coste de ellos. El proceso de molienda de los microhilos no es demasiado intenso, y por tanto no se ha observado contaminación de las muestras.

Como se detalló en el capítulo 3, la molienda del microhilo se ha llevado a cabo en un molino MM400 tipo SPEX empleando dos tarros de 25 ml de capacidad. Para llevar a cabo el escalado industrial, se propone el empleo de un molino planetario PM400 en el que es posible emplear hasta 4 tarros con una capacidad de hasta 500 ml. En este caso, se han empleado tarros de 250 ml que nos han permitido multiplicar por 10 la cantidad de microhilo a emplear por tarro.

El proceso de obtención de las láminas de los *Composites PM400* es el mismo que el mostrado en el esquema de la Fig. 4.2. La caracterización a alta frecuencia se ha realizado en las mismas condiciones que en los apartados anteriores. Estudiándose la evolución del valor de la reflectividad para un rango de frecuencia comprendido entre los 2 y 18 GHz, así como el efecto de la distancia de separación entre la lámina activa de *Composite* y el metal.

En la Fig. 4.33. se muestra el resultado obtenido para las planchas de pintura con microhilo molido en el PM400 comparadas con las planchas de *Composite As-spun*.

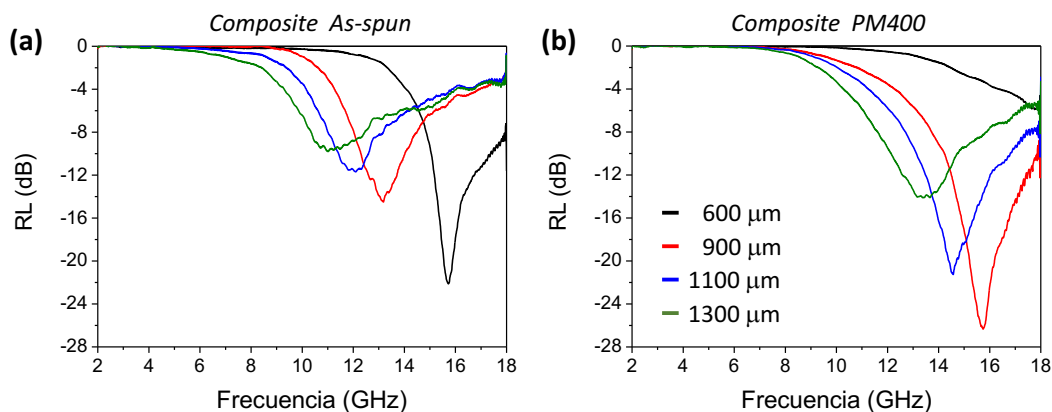


Fig. 4.33. Evolución de RL en función de la frecuencia para distintas distancias de separación entre la lámina activa y el metal. Comparando los *Composites As-spun* en a) y los *Composites PM400* en b).

Al moler los microhilos, ha disminuido la longitud de los mismos y por eso los mínimos de reflectividad se desplazan a frecuencias superiores a las del *Composite As-spun*. Además, independientemente del grosor de las láminas los mínimos de reflectividad son superiores, obteniendo hasta -26 dB para un grosor de 900 μm ; el doble del valor que presenta el *Composite As-spun*.

Así mismo, se observa un aumento del ancho de banda respecto del *Composite As-spun*, presentando máximos de 6.2 y 3.8 GHz para niveles de reflectividad de -6 y -10 dB.

A partir de los resultados obtenidos, se demuestra la capacidad del empleo de técnicas de aleado mecánico para reciclar el microhilo sobrante del proceso de fabricación, y así obtener nuevos *Composites* que duplican tanto los valores de reflectividad, como los de ancho de banda.

4.7. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

En este capítulo se han optimizado las propiedades como materiales absorbentes de radar de *Composites* formados por matrices poliméricas reforzadas con microhilos magnéticos amorfos. Diseñando para ello estructuras tipo monocapa y bicapa que permiten ser empeladas como estructuras anti-reflectantes en el rango de frecuencias comprendido entre 8 y 18 GHz.

A partir de las medidas experimentales, se ha estudiado la evolución de las pérdidas por reflectividad, del desplazamiento en frecuencia y del ancho de banda que presentan. Así mismo, se han validado dichos resultados de manera teórica al aplicar la aproximación de medio efectivo de *Maxwell Garnett* para obtener el valor de la permitividad de los *Composites* estudiados. Una

vez obtenido este valor, ha sido posible obtener el valor de la reflectividad en función de la frecuencia mediante las ecuaciones mostradas.

4.7.1. Consideraciones particulares.

Se han obtenido distintos *Composites* formados por matrices poliméricas no conductoras (pintura comercial) y polvo de microhilo producido mediante *HEBM*, que mejoran el comportamiento de este tipo de materiales absorbentes de radar presentando grosores inferiores a 1 mm.

Se ha analizado la influencia de la longitud de los microhilos en la relación entre las ondas de potencia incidente y reflejada, midiendo así el parámetro de *Scattering*, S_{21} . Pudiendo estudiarse las variaciones en la reflectividad, la frecuencia asociada y el ancho de banda de los *Composites* para un rango de frecuencias comprendido entre 2 y 18 GHz para microhilos, con longitudes comprendidas entre 45 y 1500 μm .

Se han comprobado los resultados experimentales mediante la aproximación de medio efectivo de *Maxwell Garnett* adaptada a la longitud de los microhilos empleados. Comprobándose que a medida que los microhilos son más cortos, los mínimos de reflectividad se desplazan a altas frecuencias, mientras que los valores de la permitividad efectiva son inferiores.

Se ha mostrado que es posible obtener monocapas de microhilo molido de 600 μm de grosor que presentan mínimos de reflectividad localizados entre 8 y 18 GHz, empleando microhilos obtenidos tras moliendas inferiores a 1 min, con longitudes comprendidas entre 650 y 1500 μm .

Se ha integrado el microhilo molido, con longitudes comprendidas entre 45 y 1000 μm , en pinturas con microhilos de 2 mm en distintas proporciones. Al modificar el porcentaje de microhilo molido en los *Composites* podemos ajustar las pérdidas dieléctricas. Obteniéndose máximos de la reflectividad de -31 dB para láminas con un grosor de 900 μm y anchos de banda de 5.7 y 3.2 GHz para niveles de -6 y -10 dB de radiación, siendo valores superiores al doble de los que presentan los *Composites* con microhilos de 2 mm.

Se han obtenido bicapas de microhilo molido y microhilo de 2 mm que aumentan la capacidad de atenuación de los *Composites* hasta en un 40% en láminas con un grosor total de 800 μm . Obteniendo valores de -28 dB para grosores de 800 μm .

Se ha recogido en todos los sistemas estudiados la variación de la frecuencia de mínima reflectividad, sin necesidad de aumentar el grosor de los *Composites*.

Se ha demostrado que, mediante el empleo de matrices poliméricas conductoras, es posible obtener un aumento en la reflectividad y para anchos de banda del triple de lo habitual en

Composites con microhilos. Obteniéndose valores de -24 dB de absorción y anchos de banda de 8.7 y 3.2 GHz para niveles de -6 y -10 dB.

Se ha probado la capacidad de la molienda de bolas como técnica de reciclaje fácilmente escalable según las necesidades de la industria. Permitiendo optimizar el rendimiento del proceso de producción de pinturas con microhilos magnéticos. Se ha obtenido una mejora del doble de los máximos de la reflectividad (-26dB para láminas con un grosor de 900 μm) y del doble del ancho de banda (6.2 y 3.8 GHz para niveles de -6 y -10 dB), respecto de los *Composites* con microhilos magnéticos de 2 mm.

4.7.2. Consideraciones generales.

A lo largo del capítulo se ha mostrado que las características de los *Composites* a alta frecuencia dependen del valor de la permitividad dieléctrica, de la permeabilidad magnética y del grosor de las muestras principalmente. En base a eso, la optimización de los *Composites* se ha realizado mediante dos rutas: la primera consistió en el uso de microhilos con una longitud inferior a 2 mm, obtenidos mediante molienda mecánica de bolas de alta energía; y la segunda consistió en sustituir la matriz por un polímero conductor en lugar de la pintura comercial habitual. Además, se ha estudiado la influencia del grosor del *Composite* en los resultados.

A partir de los datos teóricos y experimentales obtenidos se muestran a continuación los principales aspectos observados en este capítulo:

- La variación de la longitud de los microhilos modifica el valor de la permitividad a través del factor de despolarización, de forma que a medida que los microhilos son más cortos, el valor de la permitividad disminuye y el mínimo de reflectividad se desplaza a altas frecuencias.
- El uso de microhilos con una longitud inferior a 2 mm permite aumentar los valores máximos de reflectividad y los anchos de banda, gracias a que disminuye la distancia entre las fibras, disminuyendo así las pérdidas dieléctricas.
- El aumento del porcentaje de microhilos empleados en monocapas de microhilos de 2 mm y microhilos con longitudes inferiores, incrementa los valores de reflectividad y los anchos de banda, puesto que al emplear microhilos con longitudes inferiores se crean nuevos caminos de conducción a través de la matriz polimérica no conductora. El aumento del Porcentaje de fibras conductoras dispersadas en una matriz favorece la transmisión de corriente entre ellas.
- El aumento del grosor de los *Composites* modifica el valor de la permitividad y desplaza el valor mínimo de reflectividad a bajas frecuencias.

- El uso de matrices poliméricas conductoras como el polipirrol, modifica la permitividad a partir de la variación de la conductividad. Aumentando el ancho de banda de absorción de las muestras.

De tal manera que en la Tabla 4.5. se recogen los valores óptimos de las pérdidas por reflectividad, RL , y del ancho de banda para niveles de radiación de -6 y -10 dB, BW , acompañados de los grosores, d , y el tiempo de molienda de los *Composites* recogidos en este capítulo.

Tabla 4.5. Características a alta frecuencia de los *Composites* estudiados.

<i>Sistema</i>	<i>Tiempo de molienda</i>	<i>Grosor (μm)</i>	<i>RL (dB)</i>	<i>BW en -6 y -10 dB (GHz)</i>
Monocapa <i>As-spun</i> en plástico	0	600-1300	-20	3.0/1.7
Monocapa microhilo molido en plástico	20-40s	600-1300	-16	5.0/2.5
Monocapa <i>As-spun</i> en metal	0	1000	-19	2.5/1.5
Monocapa microhilo molido en metal	10-60s	1000	-24	5.5/3.8
Bicapa microhilo molido	10-60s	800	-30	2.9/1.3
Monocapa de mezcla de microhilo molido y <i>As-spun</i>	20s-4h	600-900	-31	5.7/3.2
Monocapa de microhilo <i>As-spun</i> y PPy	0	--	-24	8.7/3.2
Monocapa industrial de microhilo molido	--	900	-26	6.2/3.8

Los *Composites* presentados en este capítulo, por tanto, presentan las siguientes ventajas frente a otros materiales tipo RAM:

- Elevado valor de reflectividad y elevado ancho de banda para el intervalo de frecuencias comprendido entre 2 y 18 GHz. Presentando valores del doble de los obtenidos en *Composites* con microhilos de 2 mm.
- Poco grosor de los *Composites*. Inferiores a 1mm, siendo del orden entre 600 y 900 μm .
- Ligereza. Gracias al empleo de microhilos magnéticos como fibras incluidas en la matriz polimérica, unido al reducido contenido de éstos empleado, 2.3% en peso.
- Resistencia mecánica y ambiental. Al poder incluirse los microhilos en pinturas, o en polímeros conductores, se facilita el acabado superficial de los *Composites* y además mejoran sus propiedades frente a tensiones mecánicas o erosiones medioambientales.

- Reciclaje de fibras. La reutilización de los restos generados durante el proceso de fabricación de bobinas de microhilo, que resultaban inservibles, gracias a la molienda mecánica de bolas de alta energía. Permitiendo así optimizar el proceso de fabricación y hacerlo más rentable.
- Escalado industrial. El procesado de estos *Composites* permite su fabricación a gran escala de manera sencilla.
- Bajo coste de producción. Considerando tanto los sistemas de fabricación (enfriamiento ultrarrápido, molienda mecánica, síntesis polimérica), como los materiales empleados (aleaciones de base Fe, pírex, o pinturas comerciales), el precio de producción de estos *Composites* podría estimarse en 60 €/kg.

4.8. REFERENCIAS

-
- [1] Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.J., (1977). "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$." *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 16. 578-580.
 - [2] MacDiarmid, A., (1977). "Polyaniline and polypyrrole: where are we headed?" *Synth. Met.* 84. 27-34.
 - [3] Paul, C.R., (2006) "Introduction to electromagnetic compatibility" 2^oed. John Wiley & Sons. Hoboken, New Jersey, EEUU.
 - [4] Meier, U. (1995) "Strengthening of structures using carbon fibre/epoxy composites." *Const. Build. Mat.* 9 (6), 341-351.
 - [5] Chung, D.D.L., (2001). "Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials." *Carbon.* 39, 279-285.
 - [6] Geetha, S., Satheesh Kumar, K.K., Rao, C.R.K., Vijayan, M., Trivedi, D.C. 2009. "EMI Shielding: Methods and materials – A review." *J. App. Polym. Sci.* 112, 2073-2086.
 - [7] Idris, F. M., Hashim, M., Abbas, Z., Ismail, I., Nazlan, R., Ibrahim, I. R., (2016). "Recent developments of smart electromagnetic absorbers based polymer-composites at gigahertz frequencies." *J. Magn. Magn. Mater.* 405, 197-208.
 - [8] Garboczi, E.J., Snyder, K. A., Douglas, J.F., Thorpe, M.F., (1995). "Geometrical percolation threshold of overlapping ellipsoids." *Phys. Rev. E* 52, 819-828.
 - [9] Bunde, A., Dieterich, W., (2000) "Percolation in Composites." *J. Electroceram.* 5, 21-92.
 - [10] Lagarkov, A.N., Sarychev, A.K., (1996) "Electromagnetic properties of composites containing elongated conducting inclusions." *Phys. Rev. B* 53, 6318-6336.
 - [11] Micromag. 2000S.L. <http://www.micromag.es/>
 - [12] US Patent nº 7041911 (2004): "Amorphous microwire and method for manufacture thereof." Marín, P., Hernando, A., Agudo P., Cortina, D.
 - [13] US Patent nº 7336215 (2008): "Electromagnetic radiation absorber based on magnetic microwires." Marín, P., Hernando, A., Cortina, D., Gómez, J.J., Calvo, J.
 - [14] US Patent nº 7898251 (2011): "Method and system for the individualized characterization of magnetic elements based on ferromagnetic resonance." Authors: Marín, P., Cortina, D., Calvo, J., Hernando, A.
 - [15] US Patent nº 0258245 (2012): "Paint with metallic microwires, process for integrating metallic microwires in paint and process for applying said paint on metallic surfaces." Authors: Cortina, D., Marín, P., Hernando, A., Gorriti, A.
 - [16] US Patent nº 008641817 (2014): "Paint with metallic microwires, process for integrating metallic microwires in paint and process for applying said paint on metallic surfaces." Authors: Cortina, D., Marín, P., Hernando, A., Gorriti, A.

-
- [17] US Patent n° 0042502 (2015): "Electromagnetic radiation attenuator." Authors: Gorriti, A., Cortina, D., Flores, M., Calvo, J., Gómez, J.J., Marín, P., Hernando, A.
- [18] Gorriti, A.G., Marín, P., Cortina, D., Hernando, A. (2010) "Microwave attenuation with composite of cooper microwires." *J. Magn. Magn. Mater.* 322, 1505-1510.
- [19] Taylor, G.F. (1924): "A method for drawing metallic filaments and discussion of their properties and uses". *Phys. Rev.* 24, 655-660.
- [20] USSR Patent n° 128427 (1960): "Method of continuous casting of glass coated microwires" Authors: Ulitovsky, A.V., Maianski, I. M. and Avramenco, A. I.
- [21] Maxwell Garnett, J. C., (1904). "Colours in metal glasses and in metallic films," *Philos. Trans. R. Soc. London, Sect A* 203, 385-420.
- [22] US Patent n° 2599944. (1952). "Absorbent body for electromagnetic waves." Authors: Salisbury, W.W.
- [23] Severin, H., (1956). "Nonreflecting absorbers for microwave radiation." *IEEE Trans. Antennas. Propag.* 4 (3), 385-382.
- [24] Knott, E.F., (2008). "Radar Cross Section." In *Radar Handbook*. (Skolnik, M. I., ed.) 3^a ed. McGraw-Hill, Inc. New York. (EEUU).
- [25] Ramo, S., Whinnery, J.R., Van Duzer T., (1994). "Fields and waves." In *Communicaiton Electronics*, 3^a Ed. Wiley, New York.
- [26] Miles, P.A., Westphal, W.B., Hippel A.V, (1957). "Dielectric spectroscopy of ferromagnetic semiconductors." *Rev. Mod. Phys.* 29, 279-307.
- [27] Naito, Y., Suetake, K., 1971. "Application of ferrite to electromagnetic wave absorber and its characteristics." *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 19, 65-72.
- [28] Hippel, A.R., (1954). "Dielectric and waves." John Wiley & Sons., New York.
- [29] Flores, M., Calo, A., Gorriti, A., Cortina, D., Rubio, G., Grajal, J., Hernando, A., (2014). "Microwire composite electromagnetic parameters extraction by waveguide measurements at X-band." *J. Electromagn. Waves Appl.* 28, 202-213.
- [30] Michielssen, E., Sajer, J.-M., Ranjithan, S., Mittra, R., (1993). "Design of lightweight, broadband microwave absorbers using genetic algorithms." *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 41, 1024-1031.
- [31] Hutchison, N.J., Coquil, T., Navid, A., Pilon, L., (2010). "Effective optical properties of highly ordered mesoporous thin films." *Thin Solid Films* 518, 1-16.
- [32] Choy, T.C., (1999). "Effective medium theory: principles and applications." Oxford University Press Inc, New York.
- [33] Sihvola, A.H., Kong, J.A., (1988). "Effective permittivity of dielectric mixtures." *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.* 26, 420-429.

-
- [34] Kolendintseva, M.Y., DuBroff, R.E., Schwartz, R.W., (2006). "A Maxwell Garnett model for dielectric mixtures containing particles at optical frequencies." *Prog. Electromag. Res.* 63, 223-242.
- [35] Lagarkov, A.N., Matytsin, S.M., Rozanov, K.N., Sarychev, A.K. (1998). "Dielectric properties of fiber-filled composites." *J. Appl. Phys.* 84, 3806-3814.
- [36] Kolendintseva, M.Y., DuBroff, R.E., Schwartz, R.W., (2009). "Maxwell Garnett rule for dielectric mixtures with statistically distributed orientations of inclusions." *Prog. Electromag. Res.* 99, 131-148.
- [37] Levy, O., Stroud, D., (1997) "Maxwell Garnett theory for mixtures of anisotropic inclusions: Application to conducting polymers." *Phys. Rev. B* 56, 8035-8046.
- [38] Flores, M., (2013). "Reflectividad en estructuras compuesto-metal." Tesis Doctoral. UCM, Madrid.
- [39] Stutzman, W. L., Thiele, G.A. (2013). "Antenna theory and design." 3ª Ed. John Wiley & Sons. Nueva York, EEUU.
- [40] Yang, Y., Zhang, B., Xu, W., Shi, Y., Zhou, N., Lu, H. (2003). "Microwave absorption studies of W-hexaferrite prepared by co-precipitation/mechanical milling." *J. Magn. Magn. Mater.* 265, 119-122.
- [41] Zhang, Z., Wang, C., Zhang, Y., Xie, J., (2010). "Microwave absorbing properties of composites filled with glass-coated $\text{Fe}_{69}\text{Co}_{10}\text{Si}_8\text{B}_3$ amorphous microwire." *Mat. Sci. Eng. B* 175, 233-237.
- [42] Liu, L., Duan, Y., Ma, L., Liu, S., Yu, Z. (2010). "Microwave absorption properties of a wave-absorbing coating employing carbonyl-iron powder and carbon black." *Appl. Surf. Sci.* 257, 842-846.
- [43] Abbas, S.M., Dixit, A.K., Chatterjee, R., Goel, T.C., (2005). "Complex permittivity and microwave absorption properties of BaTiO_3 -polyaniline composite." *Mat. Sci. Eng. B* 123, 167-171.
- [44] Qiu, J., Shen, H., Gu, M., (2005). "Microwave absorption of nanosized barium ferrite particles prepared using high-energy ball milling." *Powd. Tech.* 154, 116-119.
- [45] Yan, L., Wang, J., Ye, Y., Hao, Z., Liu, Q., Li, F., (2009). "Broadband and thin microwave absorber of nickel-zinc ferrite/carbonyl iron composite." *J. Alloy. Compd.* 487, 708-711.
- [46] Ruan, S., Xu, B., Suo, H., Wu, F., Xiang, S., Zhao, M., (2000). "Microwave absorptive behavior of ZnCo-substituted W-type Ba hexaferrite nanocrystalline composite material." *J. Magn. Magn. Mater.* 212, 175-177.
- [47] Zhang, X.F., Dong, X.L., Huang, H., Liu, Y.Y., Wang, W.N., Zhu, X.G., Lv, B., Lei, J.P., (2006). "Microwave absorption properties of the carbon-coated nickel nanocapsules." *Appl. Phys. Lett.* 89, 1-3.

-
- [48] Wang, T., Liu, Z., Lu, M., Wen, B., Ouyang, Q., Chen, Y., Zhu, C., Gao, P., Li, C., Cao, M., Qi, L., (2013). "Graphene-Fe₃O₄ nanohybrids: Synthesis and excellent electromagnetic absorption properties." *J. Appl. Phys.* 113, 1-8.
- [49] Idris, F., M., Hashim, M., Ismayadi, I., Idza, I.R., Manap, M., Shafie, M.S.E. (2013). "Broadening of EMI energy-absorption frequency band by micrometer-to-nanometer grain size reduction in NiZn Ferrite." *IEEE Trans. on Magnetics* 49, 5475-5479.
- [50] Tallman, D.E., Spinks, G., Dominis, A., Wallace, G.G., (2002). "Electroactive conducting polymers for corrosion control. Part 1. General introduction and a review of non-ferrous metals" *J. Solid State Electrochem.* 6, 73-84.
- [51] Spinks, G.M., Dominis, A.J., Wallace, G.G., Tallman, D.E., (2002). "Electroactive conducting polymers for corrosion control. Part 2. Ferrous metals." *J. Solid State Electrochem.* 6, 85-100.
- [52] Herrasti, P., Ocón, P., Ibáñez, A., Fatás, E., (2003). "Electroactive polymer films for stainless steel corrosion protection." *J. Solid State Electrochem.* 33, 533-540.
- [53] Colaneri, N.F., Shacklette, L., (1992). "EMI shielding measurements of conductive polymer blends." *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 41, 291-297.
- [54] Joo, J., Epstein, A.J., (1994). "Electromagnetic radiation shielding by intrinsically conducting polymers." *Appl. Phys. Lett.* 65, 2278-2280.
- [55] Kaynak, A., Unsworth, J., Clout, R., Mohan, A.S., Beard, G., (1994). "A study of microwave transmission, reflection, absorption, and shielding effectiveness of conducting polypyrrole films." *J. Appl. Polym. Sci.* 54, 269-278.
- [56] Kanyak, A., (1996), "Electromagnetic shielding effectiveness of galvanostatically synthesized conducting polypyrrole films in the 300-2000 MHz frequency range." *Mater. Res. Bull.* 31, 845-860.
- [57] Li, N., Huang, Y., Du, F., He, X., Lin, X., Gao, H., Ma, Y., Li, F., Chen, Y., Eklund, P.C., (2006). "Electromagnetic Interference (EMI) shielding of single-walled carbon nanotube epoxy composites." *Nano Lett.* 6, 1141-1145.
- [58] Liu, Z., Bai, G., Huang, Y., Ma, Y., Du, F., Li, F., Guo, T., Chen, Y., (2007). "Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference shielding of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites." *Carbon* 45, 821-827.
- [59] Huang, Y., Li, N., Ma, Y., Du, F., Li, F., He, X., Lin, X., Gao, H., Chen, Y., (2007). "The influence of single-walled carbon nanotubes structure on the electromagnetic interference shielding efficiency of its epoxy composites." *Carbon*, 45, 1614-1621.
- [60] Liang, J., Wang, Y., Huang, Yi, Ma, Y., Liu, Z., Cai, J., Zhang, C., Gao, H., Chen, Y., (2009). "Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites." *Carbon* 47, 922-925.
- [61] Granan, D.M., Garland, J.C., Tanner, D.B., (1981). "Critical behavior of the dielectric constant of a random composite near the percolation threshold." *Phys. Rev. Lett.* 46, 1-5.

- [62] Wang, L., Dang, Z-M, (2005). "Carbon nanotube Composites with high dielectric constant at low percolation threshold." *Appl. Phys. Lett.* 87, 1-3.
- [63] Dai, L., (2004). "Conducting polymers." In *Macromolecules for smart devices from materials synthesis to device applications. From materials synthesis to device applications*. 41-80. Springer. London.
- [64] Kumar, D., Sharma, R.C., (1998). "Advances in conductive polymers." *Eur. Polym. J.* 34, 1053-1060.
- [65] Omastova, M., Kosina, S., Pionteck, J., Janke, A., Pavlinec, J., (1996). "Electrical properties and stability of polypyrrole containing conducting polymer composites." *Synth. Met.* 81, 49-57.
- [66] Herrasti, P., Ocón, P. (2001). "Polypyrrole layers for steel protection." *Appl. Surf. Sci.* 172, 276-284.
- [67] Herrasti, P., Díaz, L., Ocón, P., Ibáñez, A., Fatas, E., (2004). "Electrochemical and mechanical properties of polypyrrole coatings on steel." *Electrochim. Acta.* 49, 3693-3699.
- [68] Truong, V.F., Riddel, S.Z., Muscat, R.F., (1998). "Polypyrrole based microwave absorbers." *J. Mater. Sci.* 33, 4971-4976.
- [69] Cho, S.H., Song, K.T., Lee, J.Y., (2007). "Recent advances in polypyrrole." In *Conjugated Polymers. Theory, Synthesis, Properties and Characterization*. 3^a ed. (Skotheim, T.A., Reynolds, J.R., eds.) CRC Press Taylor & Francis Group. Boca Ratón, Florida. 8. 1-87.

Capítulo 5.

Obtención y caracterización de *Composites* de ferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y polvo de cintas para su empleo como imanes permanentes

En este capítulo se han desarrollado diversas técnicas de aleado mecánico para la obtención de *Composites* que puedan emplearse como imanes permanentes libres de tierras raras.

Para ello se ha obtenido un material híbrido formado por la mezcla homogénea de una fase magnéticamente dura y otra blanda que posee un producto de energía superior al que presentan las ferritas comerciales. De manera particular, se han combinado óxidos de ferrita y estructuras metálicas.

5.1. INTRODUCCIÓN.

La producción mundial de imanes permanentes en el mercado europeo alcanza un valor de 2.000 millones de euros y se espera que crezca a un ritmo de un 8% anual durante los próximos 5 años [1,2]. De ellos, 2/3 del mercado corresponden a imanes basados en tierras raras, mientras que el volumen restante corresponde a ferritas (principalmente $SrFe_{12}O_{19}$ y $BaFe_{12}O_{19}$) [3,4]. La creciente demanda ha convertido en crucial la obtención de mayores densidades de energía magnéticas, lo que se conoce como producto de energía del imán. Esto permitiría el desarrollo de aplicaciones tecnológicas más eficaces y sostenibles, que incluiría motores, generadores, refrigeradores, así como a diversas aplicaciones en el campo de la medicina [5].

Actualmente, el mercado de materiales magnéticos duros está dominado por *Alnico* (aleaciones $AlNiCo$), las ferritas hexagonales y los compuestos de tierras raras ($Nd-Fe-B$); siendo su fabricación, coste y aplicación muy diferentes. La diferencia radica en que las ferritas se producen prácticamente en todo el mundo, mientras que la fabricación de imanes compuestos de tierras raras, $NdFeB$ y $SmCo$, se centra en China, que es donde se encuentran la mayor parte de minas de extracción de estos materiales. Desde 1990, China lidera el mercado con un 90-95% del abastecimiento mundial. En 2013 se rebajó esta cifra a un 85% mediante la reapertura de dos minas de tierras raras en Estados Unidos y en Australia [1,2].

Hoy en día, el riesgo de desabastecimiento es un aspecto muy preocupante, y por esa razón actualmente existe la necesidad de fabricación de nuevos imanes permanentes sin tierras raras o con un contenido reducido de las mismas. Una vía para conseguir este objetivo consiste en fabricar compuestos híbridos de materiales constituidos por una fase magnética dura y una fase magnética blanda acopladas por canje a través de la intercara, conocidos como “*spring magnets*” [6,7]. El diseño de imanes permanentes basados en la combinación de ferritas magnéticamente duras -por su elevada anisotropía- y fases magnéticas blandas nanocristalinas -por su elevada imanación de saturación-, tiene por objeto el aumento del rendimiento magnético a través del acoplamiento por canje de ambas fases magnéticas.

Cuando dos granos están en contacto directo, los momentos magnéticos provocan que ambos interactúen mediante acoplamiento por canje a través de las intercaras. De manera que se desvía la imanación de su eje fácil provocando un aumento de la imanación resultante en la dirección del campo aplicado, por lo que se produce un aumento del valor de la imanación de remanencia. Si

se reduce el tamaño de partícula, se pueden aumentar las interacciones debidas a acoplamientos por canje. Pero al alcanzar la escala nanométrica, los resultados varían de forma notable. Por ejemplo, en aleaciones nanocristalinas de base Fe, se obtienen comportamientos excepcionalmente blandos debido al acoplamiento por canje a través de los cristales, por lo que en este caso el aumento del canje produce una disminución de la anisotropía [8]. Sin embargo, cuando se habla de imanes compuestos nanoestructurados, el acoplamiento por canje -entre una fase dura con elevada anisotropía y una fase blanda con elevada imanación de saturación- produce un aumento del producto máximo de energía [9,10].

El modelo de Stoner-Wohlfarth [11] considera que en el caso de materiales nanocristalinos con anisotropía uniaxial, la razón entre la imanación de remanencia y la de saturación ha de estar por encima de 0.5 ($M_r/M_s > 0.5$). Este aumento en la remanencia se atribuye a que los granos interaccionan entre ellos por canje [12]. En base a esto, han sido numerosos los sistemas nanocompuestos que se han fabricado a partir de la mezcla de una fase dura y otra blanda [13], pudiendo optimizar las propiedades magnéticas de estos nanocompuestos gracias al acoplamiento por canje entre ambas fases. Los materiales que muestran este tipo de comportamiento se denominan “*spring-magnets*”. Este comportamiento se traduce en una rotación reversible de la imanación de la fase blanda, siempre que los campos no sean tan elevados como para invertir la fase magnética dura [6]. De manera que la interacción entre ambas fases produce un aumento en la remanencia siempre que el material tenga una sola fase, obteniéndose un aumento del producto de energía $(BH)_{max}$. Por lo tanto, es preciso estudiar las condiciones de las intercaras y las dimensiones de las fases necesarias para alcanzar un comportamiento magnético reversible de una sola fase en un sistema bifásico.

Este tipo de comportamiento ha sido ampliamente estudiado para sistemas metálicos, pero no tanto para nanocompuestos de óxido. Esto se debe principalmente a la complejidad microestructural que presentan los óxidos, lo que dificulta la mejora de sus propiedades magnéticas [4]. Además, otro importante factor para desarrollar imanes permanentes sin tierras raras radica en el alto precio de estas. El consumo mundial de tierras raras en 2013 fue de 124.000 toneladas, lo que supuso un valor aproximado de 3 billones de dólares americanos. En 2025 se espera que la demanda llegue hasta 210.000 toneladas aproximadamente [14].

Este capítulo trata sobre la preparación y estudio de las propiedades magnéticas de imanes permanentes sin tierras raras, empleando óxidos de ferrita metálica y estructuras nanocristalinas metálicas que presentan productos de energía más elevados que los de las ferritas comerciales. Un aumento del producto de energía (BH_{max}) indica una elevada tendencia a resistir la imanación reversible para campos elevados en sentido opuesto a la dirección de imanación. Pudiendo obtener valores de inducción magnética elevados en *Composites* al combinar un alto valor de imanación de remanencia -acoplamiento por canje de sus fases- con una elevada coercitividad que permita evitar los procesos de desimanación. Así mismo, es necesario que estos materiales posean una alta temperatura de Curie, de forma que posean una elevada resistencia térmica.

Se ha combinado un polvo de ferrita de estroncio hexagonal ($SrFe_{12}O_{19}$), como fase dura, con un polvo de cintas nanocristalinas, como fase blanda. La ferrita empleada posee una elevada anisotropía magnetocristalina, caracterizada por un único eje fácil de imanación, además de poseer una temperatura de Curie elevada. Las cintas empleadas son de las aleaciones $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$, que ofrecen elevados valores de imanación. El método de obtención del polvo de cinta empleado como fase blanda ha sido desarrollado en el capítulo 3. También se han realizado mezclas con polvo metálico de $Fe_{65}Co_{35}$ obtenido mediante molienda.

Como método de producción del *Composite* se ha recurrido a la molienda mecánica de bolas de alta energía (High Energy Ball Milling, *HEBM*), desarrollando así distintas técnicas (por vía seca, por vía húmeda y criomolienda) para poder obtener mezclas homogéneas de ambas fases magnéticas de forma sencilla.

Por lo tanto, el objeto de este capítulo es la fabricación y estudio de materiales compuestos que posean propiedades magnéticas superiores a las del sistema monofásico magnético duro y así poder ser empleados como imanes permanentes. Obteniéndose así un *Composite* fácilmente industrializable y de bajo coste.

5.2. DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS EMPLEADAS EN ESTE CAPÍTULO.

Para obtener un imán permanente sin tierras raras, se han empleado óxidos de ferrita metálica de estructura hexagonal magnéticamente duras como $SrFe_{12}O_{19}$, y estructuras metálicas magnéticamente blandas, como es el polvo nanocristalino de cintas de aleaciones de base *Fe* y base *FeCo*.

Para la realización de esta investigación, se ha empleado una ferrita hexagonal comercial, $SrFe_{12}O_{19}$ (*UHE-10*) suministrada por el Centro de Investigación *Josef Stefan Institute* (JSI) de Liubliana (Eslovenia) [15]. La microestructura de este polvo consiste en plaquetas hexagonales con un tamaño comprendido entre 0.2 y 2 μm , con un valor promedio de 600 nm, como se puede observar en la imagen obtenida mediante SEM mostrada en la Fig. 5.1.a., acompañado del histograma de la muestra en la Fig. 5.1.b. Por otro lado, las propiedades magnéticas que presenta la ferrita $SrFe_{12}O_{19}$ en estado inicial son las siguientes: una coercitividad entre 4000 y 5000 Oe, una imanación de saturación de 65-70 emu/g, una imanación de remanencia de 35-40 emu/g, un producto máximo de energía, BH_{max} de 9-11.5 kJ/m³ y una temperatura de Curie de 733K. Siendo el valor de la constante de anisotropía magnetocristalina de $3.5 \cdot 10^5$ J/m³, la longitud de canje de 4.3 nm y el grosor de la pared de dominio de 14 nm [16].

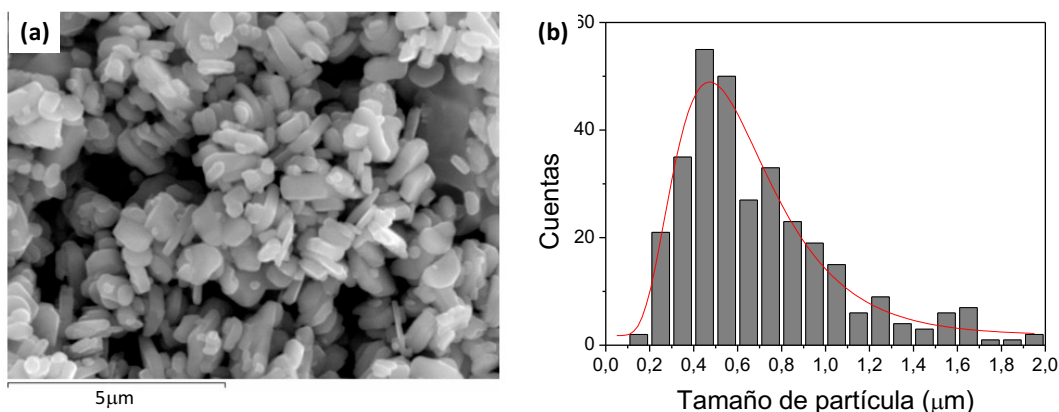


Fig. 5.1. a) Imagen obtenida mediante SEM y b) Histograma de la ferrita $SrFe_{12}O_{19}$ empleada.

El tamaño de cristal de las plaquetas de $SrFe_{12}O_{19}$ es 220 nm, aproximadamente, valor muy superior al grosor de la pared de dominios que lo caracteriza, $\delta \approx 14$ nm. Esto indica que el proceso de inversión de la imanación no puede llevarse a cabo mediante rotación coherente, sino que la inversión de la imanación ocurrirá por procesos de nucleación de las paredes de dominio seguidos por una rápida inversión de la imanación en el grano.

En cuanto al material magnético blando empleado se fabricaron cintas amorfas mediante técnicas de enfriamiento ultrarrápido. El proceso de obtención de estas muestras ha sido descrito en el capítulo 2, en las técnicas de fabricación. Las aleaciones empleadas en el caso de las cintas han sido $Fe_{73,5}Si_{16,5}B_6Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$. La elección de este tipo de aleaciones amorfas responde a la posibilidad de inducir la nanocrystalización de la muestra mediante tratamientos térmicos controlados, lo cual mejora las propiedades magnéticas que presentan como material ferromagnético blando [8,17,18]. Por otro lado, el uso de una aleación con cobalto aumenta los valores de imanación de saturación de las muestras, además de poseer una temperatura de Curie superior, entre 873 y 1073 K [18]. Una vez obtenidas las cintas mediante técnicas de *Melt Spinning*, mediante el desarrollo de distintas técnicas de molienda mecánica (HEBM y criomolienda) se obtuvo un polvo magnéticamente blando con una distribución de tamaño de partícula homogéneo e inferior a 1 μm. El método de procesado, así como el análisis de la influencia de las propiedades magnéticas del polvo obtenido se ha descrito en el capítulo 3 de esta tesis.

La Tabla 5.1. recoge los valores de coercitividad (H_c), imanación de saturación (M_s) e imanación de remanencia (M_r), y tamaño de cristal (D) que presentan los materiales empleados en su estado inicial. En el caso de las cintas, nos referiremos al estado inicial como *As-spun*. Mientras que el estado indicado como *823K 1h*, se refiere al tratamiento térmico realizado previamente a las cintas amorfas para inducir su nanocrystalización.

Tabla 5.1. Propiedades magnéticas de los materiales empleados en estado inicial

Muestra	Estado	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	D (nm)
$SrFe_{12}O_{19}$	<i>As-received</i>	4550	70	40	221
<i>Cinta $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$</i>	<i>As-spun</i>	17	118	70	3
	<i>823K 1h</i>	17	114	91	9
	<i>As-spun</i>	17	148	97	3
<i>Cinta $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$</i>	<i>823K 1h</i>	18	151	88	16

El polvo nanocristalino de cintas magnéticas empleado posee una dispersión de tamaños comprendido entre 0.3 y 50 μm . Estas muestras de polvo poseen una microestructura caracterizada por la formación de una fase nanocristalina, de $\alpha FeSi$ (BCC) en las aleaciones empleadas de base Fe, y de $\alpha FeSi$ (BCC)/ αCo (FCC) en aleaciones tipo FeCo, distribuida de manera uniforme en una matriz amorfa residual. Estos nanocristales suelen tener un tamaño aproximado de 10 nm. En cuanto a las propiedades magnéticas que presentan estas muestras nanocristalinas, se caracterizan por tener campos coercitivos entre 3 y 100 Oe, imanaciones de remanencia entre 0.8 y 4 emu/g e imanaciones de saturación entre 120 y 210 emu/g, caracterizándose además por presentar longitudes de canje elevadas frente a otros tipos de materiales ferromagnéticamente blandos, en torno a las 2 μm .

La molienda mecánica está considerada como un proceso muy efectivo para la síntesis de *Composites* cerámicos metálicos, debido a que permite la incorporación de ambas fases, metálica y cerámica, en cada partícula de polvo, posibilitando el control de la microestructura de las muestras [19,20,21]. De esta forma, se obtiene una dispersión homogénea de distintos materiales en compuestos nanoestructurados que favorece un rendimiento magnético superior. Además, esta técnica ha sido empleada por numerosos autores para la fabricación de imanes permanentes basados en ferritas hexagonales de tipo M [22,23,24]. Por lo tanto, en esta tesis se propone la molienda mecánica de bolas de alta energía como técnica de obtención de una mezcla homogénea de óxidos metálicos y estructuras metálicas nanocristalinas, con objeto de conseguir un aumento del producto de energía del compuesto frente al valor inicial de la ferrita. Para ello se desarrollan distintos métodos como son la molienda mecánica de bolas de alta energía por vía seca, por vía húmeda y la criomolienda.

Se han considerado diferentes parámetros implicados en el proceso de molienda, como son la relación entre la masa de las bolas y el polvo, el tiempo de molienda y la intensidad de la molienda para obtener una mezcla homogénea.

5.3. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPOSITES.

En este apartado se describen los resultados obtenidos para los distintos *Composites* fabricados mediante distintos tipos de molienda mecánica. Las mezclas se realizaron con polvo de $SrFe_{12}O_{19}$ y polvo aleado de cintas magnéticas de la aleación $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$.

Con el fin de obtener una mezcla homogénea de las partículas, se ha recurrido a la molienda de bolas de alta energía (HEBM) y a la criomolienda. De este modo es posible estudiar la influencia de la temperatura a la que se realice la molienda, o del medio en el que se realice sobre el producto máximo de energía de los *Composites*. Por lo tanto, se han desarrollado tres tipos de moliendas:

- 1) Por vía seca (HEBM)
- 2) A baja temperatura (criomolienda)
- 3) Por vía húmeda (HEBM-h)

En la Fig. 5.2. se muestra un esquema del proceso de obtención de los *Composites*.

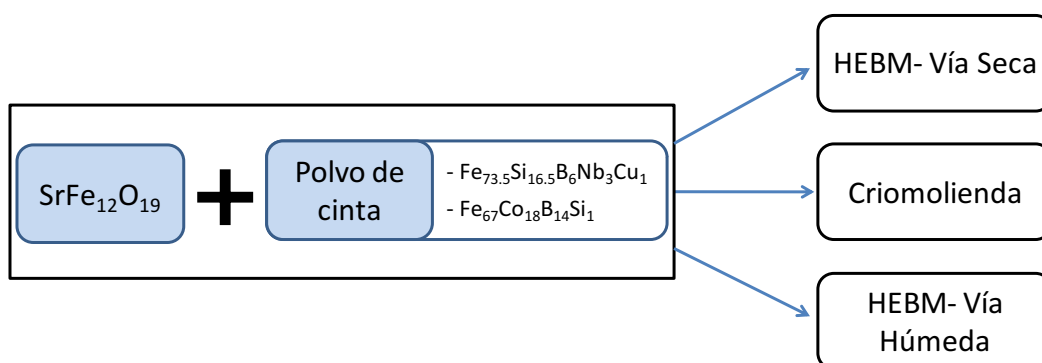


Fig. 5.2. Esquema del proceso de obtención de los *Composites*.

5.3.1. Composites obtenidos mediante HEBM por vía seca.

En este apartado se recogen los resultados obtenidos para los *Composites* obtenidos mediante molienda mecánica de alta energía (HEBM) por vía seca. Para ello se ha mezclado un 95% en peso de polvo de ferrita $SrFe_{12}O_{19}$ con un 5% en peso de polvo nanocristalino de cinta de $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ molida.

Se han realizado distintas mezclas empleando dos tipos de polvo de cinta previamente nanocristalizadas (823 K 1 h en N_2). Uno obtenido tras 10 min de molienda de bolas de alta energía por vía seca (Cinta Fe 10 min HEBM) y otro obtenido tras 10 min de criomolienda (Cinta

Fe 10min Crio). En la Fig. 5.3. se muestra el tamaño de partícula a partir de las imágenes obtenidas mediante SEM y de los histogramas del polvo de cinta nanocristalina de aleación $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ obtenido para ambos casos.

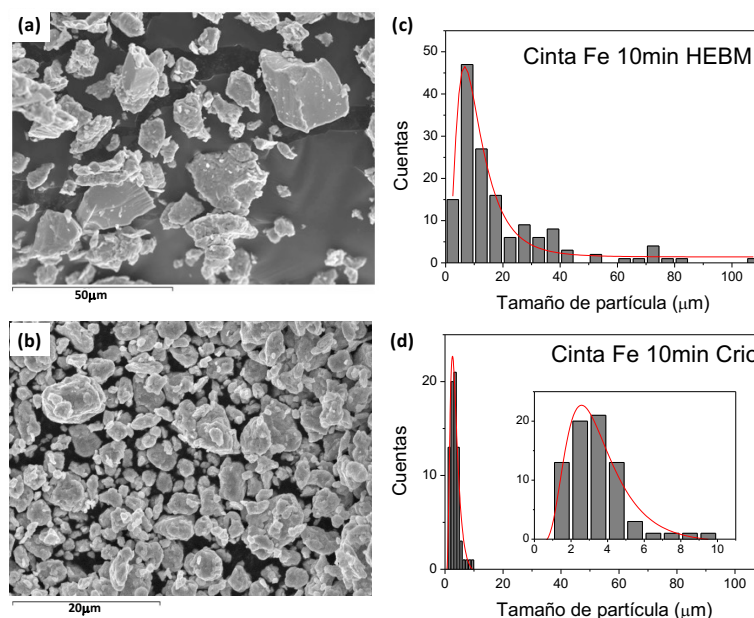


Fig. 5.3. Imágenes obtenidas mediante SEM e histogramas de polvo de cinta nanocristalizada obtenido por HEBM en a) y c) y por criomolienda en b) y d).

Como se mostró en el capítulo 3, el polvo de cinta obtenido mediante criomolienda posee un tamaño de partícula inferior al obtenido mediante molienda a temperatura ambiente. Obteniendo muestras con un tamaño de partícula comprendido entre 1 y 50 μm o entre 2 y 200 μm, en el caso de las cintas criomolidas y las HEBM, respectivamente. Estas muestras se caracterizan por presentar coercitividades de entre 4 y 10 Oe, así como valores de imanación de saturación de 131 emu/g

La Tabla 5.2. recoge los valores de coercitividad (H_c), imanación de saturación (M_s), imanación de remanencia (M_r), así como tamaño de partícula (d) y tamaño de cristal (D) que presentan la ferrita en su estado inicial y el polvo de cinta $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ previamente nanocristalizada a 823 K durante 1 h en atmósfera controlada de N_2 .

Tabla 5.2. Características de los materiales empleados en las mezclas

<i>Tipo de molienda</i>	<i>H_c</i> (Oe)	<i>M_s</i> (emu/g)	<i>M_r</i> (emu/g)	<i>d</i> (μm)	<i>D</i> (nm)
<i>SrFe₁₂O₁₉ (UHE10)</i>	4550	70	40.0	0.2-2	221.0
<i>Cinta Fe 10min HEBM</i>	4	131	0.2	2-200	7.8
<i>Cinta Fe 10min Crio</i>	10	131	0.6	1-50	8.7

Para poder obtener una mezcla homogénea de un 95% en peso de *SrFe₁₂O₁₉ (UHE10)* con un 5% en peso del polvo nanocrystalino de cinta *Fe_{73.5}Si_{16.5}B₆Nb₃Cu₁*, se ha empleado un molino mezclador de bolas de alta energía *SPEX Modelo MM400 Retsch*. Las condiciones empleadas con este tipo de molino fueron las siguientes: i) dos tarros de acero inoxidable con una capacidad de 5 ml cada uno, ii) dos bolas de la misma aleación y con un diámetro de 8 mm, iii) una relación en peso de las bolas y el polvo fue 1:1, iv) velocidad de oscilación de 1500 rpm, v) tiempos de molienda empleados de 4 h.

Se han medido los ciclos de histéresis de los *Composites* obtenidos a temperatura ambiente frente para un campo máximo aplicado de 5 T. En la Fig. 5.5, se muestra una comparativa del ciclo de histéresis y en detalle la curva de desimanación del polvo de ferrita y de los compuestos obtenidos tras 4 h de molienda de un 95% en peso de polvo de *SrFe₁₂O₁₉* y un 5% en peso de polvo de cinta nanocrystalizada de la aleación *Fe_{73.5}Si_{16.5}B₆Nb₃Cu₁* obtenida mediante ambos tipos de molienda.

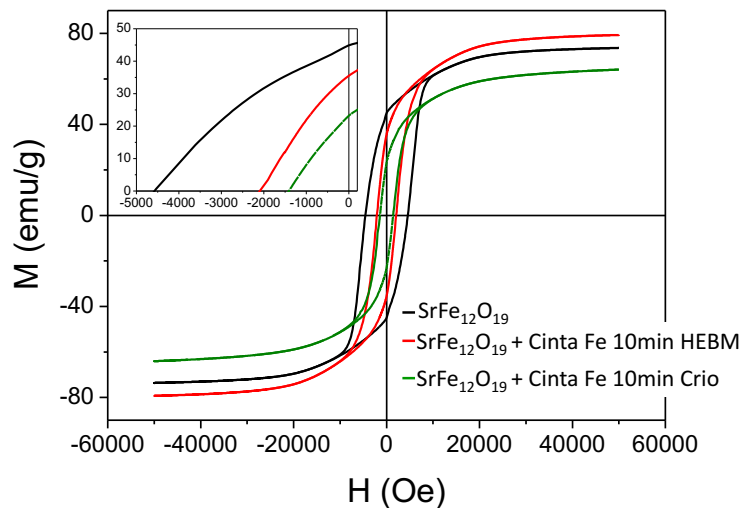


Fig. 5.5. Comparativa de los ciclos de histéresis a 300 K y detalle de las curvas de desimanación que presentan la ferrita y los *Composites* obtenidos.

En la Fig. 5.5. se observa que la imanación de remanencia en los *Composites* disminuye acompañado de una disminución de la anisotropía de la muestra. Esto se debe principalmente al proceso de fabricación empleado, puesto que durante la molienda el material es sometido a tensiones capaces de deformar la red, afectando al rendimiento magnético del *Composite*.

Para estudiar la microestructura de las muestras se estudiaron los patrones de difracción de rayos X de estas muestras. En la Fig. 5.6. se muestra en negro el patrón de difracción obtenido para el polvo de $SrFe_{12}O_{19}$ inicial y en rojo el *Composite* obtenido tras 4 h de molienda de la mezcla formada por un 95% en peso de polvo de $SrFe_{12}O_{19}$ y un 5% en peso de polvo de cinta nanocristalizada de la aleación $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ obtenido tras 10 min de molienda de alta energía (HEBM).

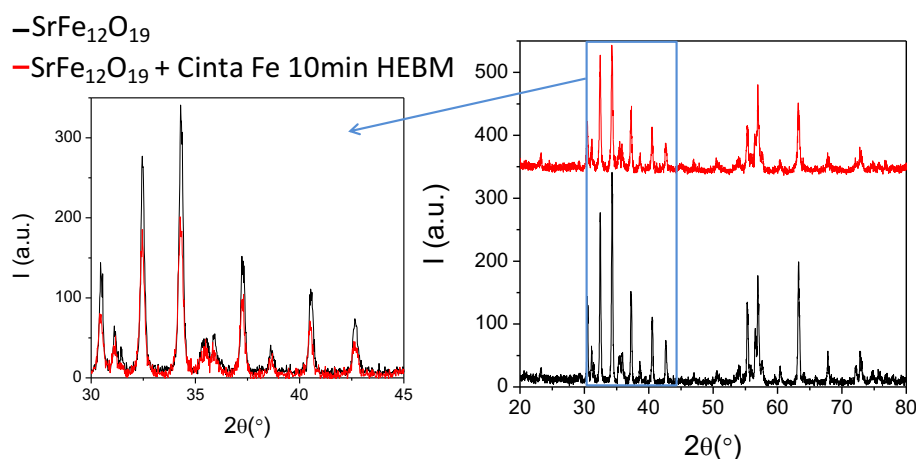


Fig. 5.6. Comparativa ferrita $SrFe_{12}O_{19}$ (negro) y *Composite* (rojo).

Si se compara el difractograma obtenido para la mezcla, se observa que la intensidad de los picos de la ferrita $SrFe_{12}O_{19}$ ha disminuido, pudiendo asociarse el ensanchamiento de los picos observado a la deformación de la estructura atómica de la ferrita y a la posible aparición de óxidos secundarios. Durante el proceso de molienda mecánica de bolas de alta energía, el material sufre continuas fragmentaciones acompañado de una disminución del tamaño de cristal a medida que aumenta el tiempo de molienda; así, el tamaño de cristal obtenido es de 45.9 nm en el caso de la ferrita de partida y de 32.9 nm en el caso del *Composite* obtenido. Si nos fijamos en el intervalo comprendido entre 30 y 45°, se observa un ensanchamiento de los máximos de difracción que nos indica una amorfización parcial de la muestra debido al proceso de molienda de alta energía. Este aspecto es típico de nanoestructuras de óxidos obtenidas mediante molienda mecánica, formándose pequeñas regiones cristalinas (nanogranos o nanocristales) rodeadas de intercaras desordenadas (bordes de grano) o superficies externas (capas superficiales) [25]. Estas deformaciones de la red, y el proceso de amorfización ocurrido durante la molienda, causan un deterioro de las propiedades magnéticas de las muestras observadas [23], impidiendo que se produzca un acople magnético entre ambas fases magnéticas.

Adicionalmente, durante la molienda mecánica de bolas de alta energía, la frecuencia y la virulencia de los choques de las bolas con el polvo provocan un aumento de la temperatura dentro del tarro, por lo que la superficie de las partículas se deforma, pudiendo tener lugar la formación de impurezas u óxidos secundarios ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o FeSiO). Diversos autores [26,27] han demostrado que la disminución de la cristalinidad puede también asociarse a un aumento del contenido en impurezas, lo que conlleva un empeoramiento de las propiedades que presenta la ferrita de estroncio. Además, se observa un desplazamiento de los picos hacia ángulos de difracción menores debido a las deformaciones que se producen durante el proceso.

El deterioro observado en la microestructura de las muestras provoca una disminución de las propiedades magnéticas del material, siendo la disminución más intensa en las mezclas obtenidas con el polvo blando de menor tamaño de partícula, (*Cinta Fe 10 min Crio*). En este caso, el producto de energía obtenido es de sólo 3.8 kJ/m^3 , frente a los 11.5 kJ/m^3 de la ferrita inicial. Este polvo blando está formado por partículas de menor tamaño; por lo que habrá que tener en cuenta que, al disminuir el tamaño de las partículas, el porcentaje de superficie respecto del volumen total aumenta, de manera que el efecto de las deformaciones que ocurren en la superficie y la posible formación de óxidos, influye de manera mucho más notable, por lo que los resultados obtenidos son peores.

En el caso de la mezcla obtenida con un tamaño de partícula superior, polvo de cinta nanocristalizada de la aleación $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{16.5}\text{B}_6\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ obtenido tras 10 min de molienda por vía seca, se observa un aumento de imanación de saturación (79 emu/g). Sin embargo, la bajada de campo coercitivo (2094 Oe) y la disminución de la imanación de remanencia (35 emu/g) conllevan una bajada del producto de energía, obteniéndose un valor de 9 kJ/m^3 . En la Fig. 5.7. se representa la densidad de flujo magnético (B) en función del producto de energía (BH_{max}) de la ferrita sola y del *Composite* descrito. Para el cálculo de estos valores se ha considerado un factor desimanador de $1/3$.

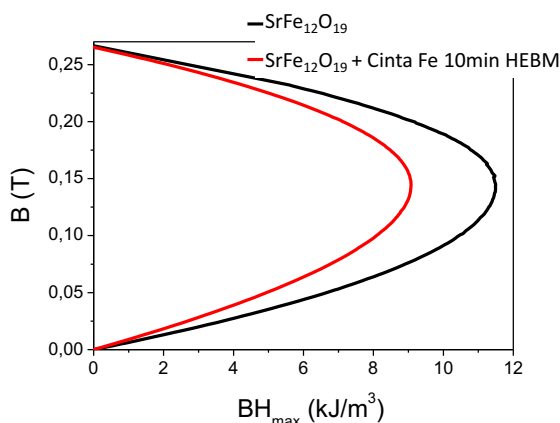


Fig. 5.7. Comparativa del producto de energía de la $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ en el estado inicial y del *Composite* obtenido.

En consecuencia, las variaciones microestructurales observadas en los *Composites* como son el aumento del porcentaje de fase amorfa, las deformaciones de la red y las deformaciones en la superficie de las partículas (así como la posible presencia de óxidos secundarios), producen la disminución de las propiedades magnéticas de los *Composites* obtenidos mediante molienda mecánica de bolas de alta energía por vía seca.

5.3.2. Composites obtenidos mediante criomolienda.

La criomolienda permite un mejor control del proceso, debido a que durante la molienda con bolas de alta energía se pueden alcanzar temperaturas muy elevadas, superiores a 773 K. Sin embargo, al moler a la temperatura del nitrógeno líquido este efecto desaparece. Por ello, se propone este método de criomolienda como alternativa para favorecer el acople por canje entre las intercaras de la fase dura y blanda del *Composite*, de manera que conlleve un aumento de su rendimiento magnético.

En este caso, el polvo magnéticamente blando se obtuvo primero induciendo la nanocrystalización de las cintas mediante un tratamiento térmico (823 K 1h en N₂), seguido de 10 min de criomolienda. En la Tabla 5.3. se recogen los valores de campo coercitivo, imanación de saturación y de remanencia de los materiales empleados antes de la mezcla.

Tabla 5.3. Características materiales empleados en las mezclas

Muestra	<i>H_c</i> (Oe)	<i>M_s</i> (emu/g)	<i>M_r</i> (emu/g)	<i>d</i> (μm)	<i>D</i> (nm)
<i>SrFe₁₂O₁₉ (UHE10)</i>	4550	70	40.00	0.2-2	221.0
<i>Cinta Fe 10min Crio</i>	12	132	0.65	1.0-50	8.7
<i>Cinta FeCo 10min Crio</i>	54	190	3.67	1.0-50	16.0

A continuación, se muestran los resultados obtenidos con mezclas de un 95% en peso de ferrita *SrFe₁₂O₁₉ (UHE10)* y un 5% en peso de polvo nanocrystalino de dos aleaciones distintas de cinta, *Fe_{73.5}Si_{16.5}B₆Nb₃Cu₁* y *Fe₆₇Co₁₈B₁₄Si₁*. Para poder obtener una mezcla homogénea, se ha empleado un criomolino *SPEX Modelo 6770-Freezer/Mill*, trabajo realizado en el Institute for Energy Technology (IFE) en Kjeller, Noruega [28]. Las condiciones empleadas fueron las siguientes: i) tarro de acero inoxidable con una capacidad de 25 ml, ii) una barra de la misma aleación, con una longitud de 5 cm, iii) relación en peso de las bolas y el polvo de 32:1 y iv) tiempo de molienda entre 1 y 5 horas.

En las Fig. 5.8 a) y b) se muestra una comparativa de los ciclos de histéresis a 300 K de temperatura y a un campo magnético máximo aplicado de 5 T de la ferrita inicial y del *Composite* obtenido al emplear cinta de aleación $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ respectivamente.

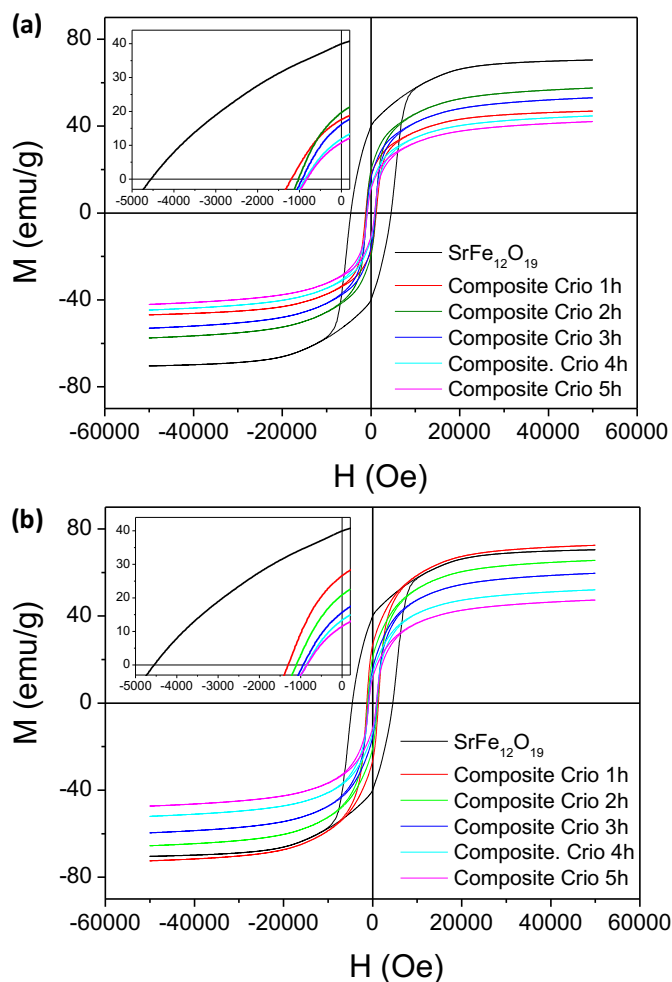


Fig. 5.8. Detalle de los ciclos de histéresis de los *Composites* obtenidos mediante criomolienda para la aleación $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ en a) y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ en b).

A partir de los ciclos de histéresis de ambos tipos de *Composites*, medidos a temperatura ambiente, se puede evaluar la influencia del tiempo de molienda en las propiedades magnéticas. Se observa como a medida que el tiempo de molienda aumenta, los valores de campo coercitivo e imanación de saturación disminuyen, llegando a una disminución de la coercitividad de hasta un 80%, junto con una disminución de un 42% para la imanación de saturación y de un 72% para la imanación de remanencia.

En el apartado anterior, empleando como técnica de obtención de *Composites* la molienda mecánica de bolas de alta energía por vía seca, se observó que la intensidad del proceso generaba

variaciones en la microestructura de la ferrita que afectan drásticamente al comportamiento magnético del *Composite*. En este caso, el resultado obtenido es similar. Por ello, conviene analizar las propiedades que presenta el polvo de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ criomolido y así poder compararlo con los *Composites* obtenidos mediante esta técnica.

En la Fig. 5.9. a), se muestran los ciclos de histéresis obtenidos a 300 K para las muestras de polvo de ferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ criomolido entre 1 y 3 horas. En la Fig. 5.9. b), c) y d) se recoge una comparativa de los ciclos del polvo de ferrita molido frente a los ciclos del *Composite* obtenido para ese mismo tiempo.

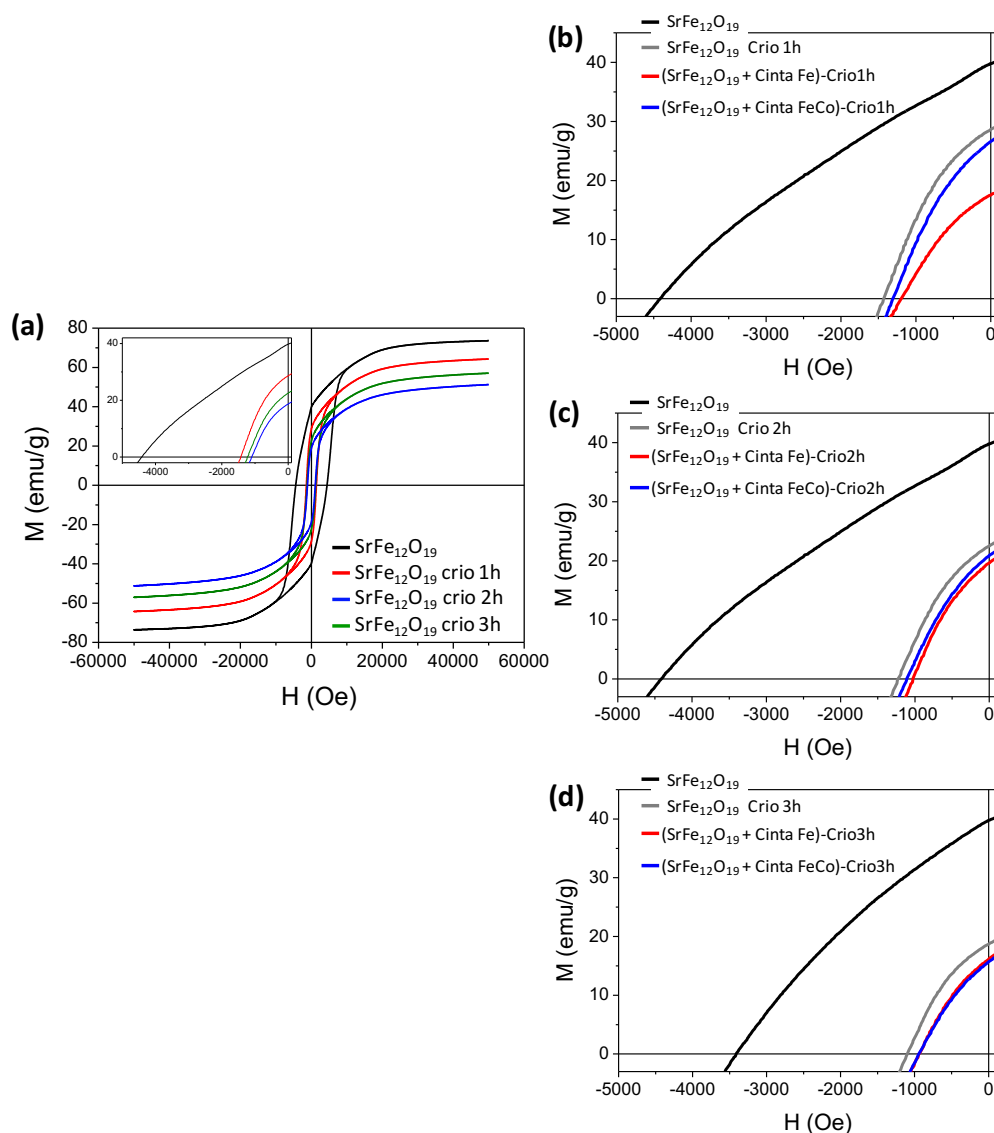


Fig. 5.9. Ciclos de histéresis a 300 K y detalle del segundo cuadrante de ferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y *Composites* obtenidos para distintos tiempos de criomolienda.

Se observa una disminución acusada de las propiedades magnéticas del polvo de ferrita a medida que aumenta el tiempo de molienda. Tras 3 horas de criomolienda, la coercitividad, la imanación de remanencia, la imanación de saturación disminuye un 75%, 50% y 30% respectivamente, si se comparan con el valor inicial de la ferrita. La Fig. 5.10. representa la influencia del tiempo de criomolienda sobre el campo coercitivo (H_c) en a), la imanación de remanencia (M_r) en b), y la imanación de saturación (M_s) en c) de los *Composites*. Los datos mostrados para el tiempo de 0 h de criomolienda son los correspondientes al valor que presenta la ferrita en su estado inicial.

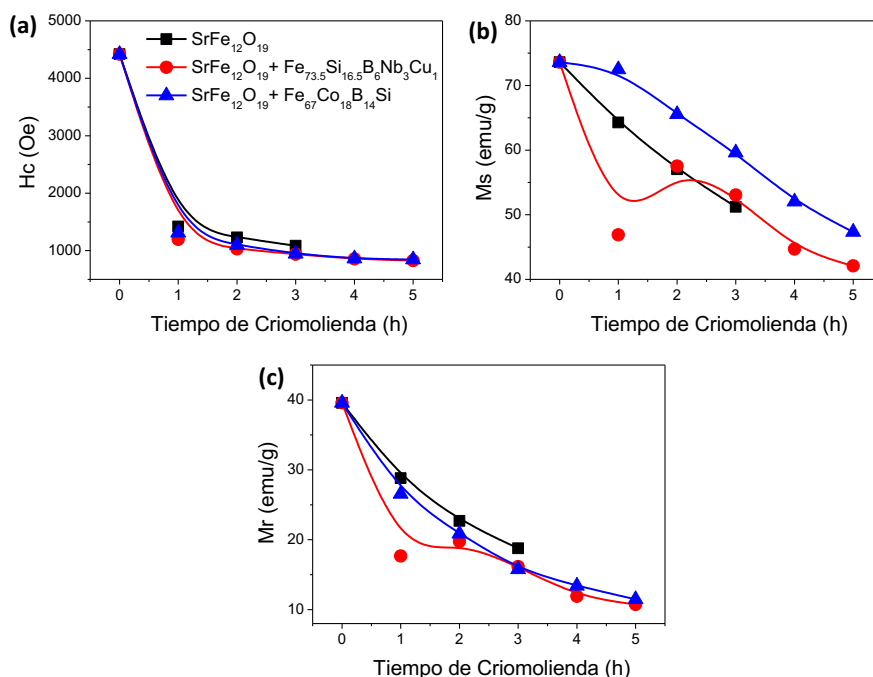


Fig. 5.10. Representación de los valores del campo coercitivo en a) de imanación de saturación en b) y de imanación de remanencia en c) de los *Composites* obtenidos y el polvo de ferrita en función del tiempo de criomolienda.

Cuando aumenta el tiempo de criomolienda el campo coercitivo y la imanación de remanencia del *Composite* presenta valores inferiores a los de la ferrita. La presencia de un 5% de fase blanda provoca que haya un aumento en el valor de la imanación. A medida que el tiempo de criomolienda aumenta, se producen deformaciones más severas y las posibles impurezas debido a la descomposición de la ferrita en la mezcla se hacen más presentes, por ello los valores de imanación de saturación disminuyen a medida que aumenta el tiempo de molienda.

Los datos obtenidos muestran que la obtención de las muestras por HEBM provoca su amorfización, afectando negativamente a sus propiedades magnéticas. Relacionándolo principalmente con la modificación de las posiciones de los cationes Fe^{3+} en la estructura y a la aparición de impurezas como óxidos secundarios en el producto final. De igual manera, mediante el proceso de criomolienda se observa un decaimiento de las propiedades a medida que aumenta

el tiempo de molienda durante la obtención del *Composite*. La amorfización del polvo de ferrita también está relacionada con esta circunstancia, mostrando en la Fig. 5.11. el patrón de difracción de rayos X obtenido para un ángulo de difracción (2θ) entre 20 y 110°, del polvo de ferrita inicial y la ferrita obtenida tras criomolerla entre 1 y 3 horas.

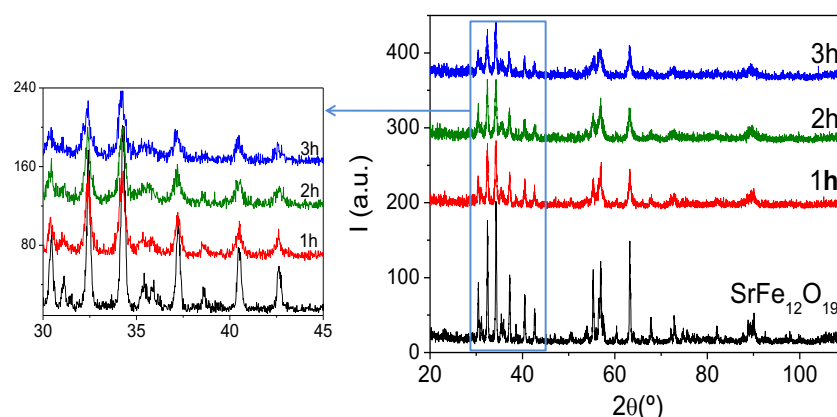


Fig. 5.11. Patrón de DRX de $SrFe_{12}O_{19}$ inicial y $SrFe_{12}O_{19}$ obtenida tras 1, 2 y 3 h de criomolienda.

A medida que el tiempo de molienda aumenta, se produce una disminución de la intensidad de cristalinidad de la ferrita. En el capítulo 3 se mostró que al moler a la temperatura del nitrógeno líquido las muestras se fragilizan, ayudando a obtener muestras de polvo de cinta formado por partículas de menor tamaño y con una distribución más homogénea que los obtenidos en muestras molidas a temperatura ambiente. Sin embargo, en el caso del polvo de $SrFe_{12}O_{19}$, la criomolienda resulta ser un proceso tan intenso que produce un deterioro de su microestructura, provocando la amorfización de la muestra debido a las variaciones de la estructura, pudiéndose encontrar así trazas de óxidos de hierro tipo Fe_2O_3 o Fe_3O_4 . Además, el tamaño de cristal se reduce a medida que aumenta el tiempo de molienda. Inicialmente el tamaño de cristal de la ferrita es de 45.9 nm, y disminuye a medida que aumenta el tiempo de molienda, obteniéndose un tamaño de 25.6, 27.7 y 26.5 nm para tiempos de criomolienda de la ferrita de 1, 2 y 3 horas, respectivamente. Se observa así, un ensanchamiento de los picos en el rango de 2θ comprendido entre 30 y 45°.

Debido a la intensidad del proceso, las variaciones tanto de las propiedades magnéticas como de las estructurales son mucho más notables. Por lo que al comparar el método de molienda de bolas de alta energía -proceso durante el cual se alcanzan elevadas temperaturas de hasta 773 K- con la criomolienda que se realiza a la temperatura del nitrógeno líquido, podemos concluir que el aumento de la temperatura no es el responsable del deterioro de las propiedades magnéticas del polvo de ferrita, sino la intensidad de los choques de las bolas contra el material y las paredes del tarro. En ambos casos aumenta la pérdida de cristalinidad del polvo de ferrita a medida que se incrementa el tiempo de molienda. Siendo esta amorfización más acentuada en el caso de los *Composites* y por ello el producto de energía que presentan es menor que el de la ferrita de partida.

En la Fig. 5.12. se muestra una comparativa entre *Composites* obtenidos tras 4 h de molienda de alta energía (HEBM) por vía seca o por criomolienda. En ambos la fase magnéticamente blanda es polvo de cintas nanocrystalinas de aleación $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ obtenidas tras 10 min de HEBM o criomolienda.

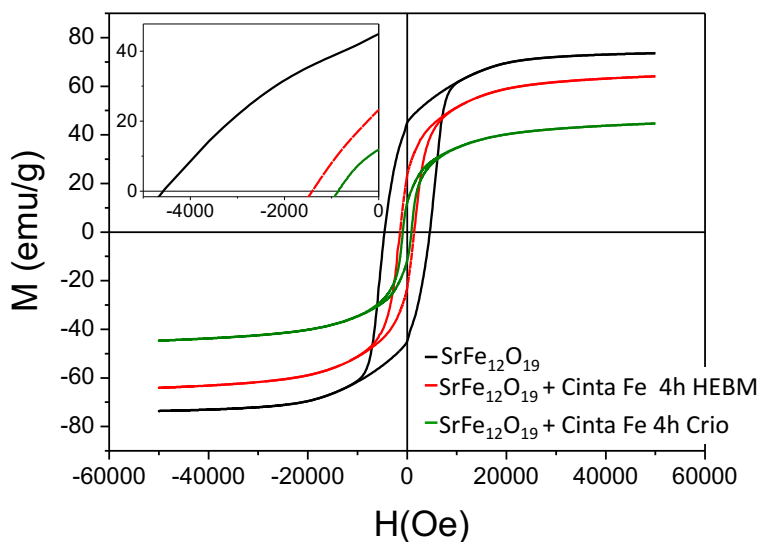


Fig. 5.12. Ciclos de histéresis a temperatura ambiente de polvo de $SrFe_{12}O_{19}$ y dos muestras de *Composites*.

En esta figura se observa cómo, en el caso de la criomolienda, las propiedades magnéticas que presenta la mezcla tras 4 horas son inferiores a las de la obtenida mediante HEBM. Durante la criomolienda las partículas se ven sometidas a un mayor grado de acritud debido al nitrógeno, fragilizando a las muestras, por lo que las muestras tienden a fracturarse en lugar de formar aglomerados, evolucionando la microestructura a tamaños de grano menores [29]. Además de reducir el tamaño, debido a los continuos choques del material contra las bolas y contra las paredes del tarro, se ha podido observar la aparición de defectos cristalinos, así como una disminución del tamaño de cristal, lo que va asociados con un posible aumento de impurezas. Estas variaciones en la aparición de defectos y de óxidos secundarios en las muestras producen una disminución de la imanación de saturación de la ferrita de estroncio, así como una pérdida de la anisotropía que presenta el polo inicial [26].

Debemos tener en cuenta que este tipo de compuestos de estructura cristalina hexagonal ($MO-6Fe_2O_3$) son ferrimagnéticos, con un acoplamiento ferromagnético y antiferromagnético a través de los momentos atómicos del Fe. Este esquema de acoplamiento magnético está determinado por las posiciones cristalográficas específicas de los cationes metálicos (Fe^{3+}) dentro de la subred de óxidos, y también por la unión a través de interacciones de supercanje mediadas por el oxígeno. Cada uno de los cationes Fe^{3+} porta un momento magnético de $5\mu_B$ [30,31]. Por lo que el valor de imanación está determinado por la diferencia entre la imanación de ambas

subredes, ferromagnética y antiferromagnética. Este acoplamiento direccional provee a la ferrita de una anisotropía magnetocristalina con un eje de fácil imanación a lo largo de la dirección del eje *c* de la celda unidad hexagonal. Existiendo una fuerte preferencia para que tenga lugar el acoplamiento por canje cuando el ángulo entre Fe-O-Fe se aproxima a 180° y la distancia Fe-O-Fe se hace más pequeña [31,32,33,34].

Šepelák *et al.* [35] demostraron la influencia del desorden estructural, que se produce durante la molienda de ferritas hexagonales tipo M, sobre las propiedades magnéticas apoyándose en estudios de difracción y de espectroscopia Mössbauer. Estos autores observan cómo tras la molienda se constituye una nanoestructura no uniforme formada por cristales ordenados rodeados por una superficie de estructura desordenada. Igualmente encontraron que la disposición atómica en las intercaras o en la superficie de los materiales obtenidos por molienda puede carecer de cualquier orden de largo o corto alcance. Este estudio demostró cómo las deformaciones de la red producen una distribución no uniforme de los cationes Fe^{3+} en un entorno desordenado de la $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, lo que provoca la disminución de las propiedades magnéticas de la ferrita.

Por lo tanto, al introducir defectos en las redes mediante el empleo de procesos de alta energía (molienda de bolas de alta energía o criomolienda), se provocan variaciones en la disposición cristalográfica de los enlaces Fe-O-Fe en las subredes en términos de distancia y ángulos, en las subredes. Lo que conlleva principalmente a la descomposición de la hexaferrita en Fe_2O_3 , y por tanto a la disminución de las propiedades magnéticas que presentan las muestras.

Mediante los tipos de procesos de molienda mostrados (HEBM por vía seca y criomolienda), las variaciones microestructurales observadas en la ferrita deterioran las propiedades magnéticas de las mezclas. Por tanto, este tipo de procesos no resultan ser rutas eficaces para la obtención de un aumento del rendimiento de energía de los *Composites* híbridos de óxidos de ferrita metálica y estructuras nanocristalinas metálicas, dada la intensidad de las deformaciones y tensiones que originan.

5.3.3. *Composites* obtenidos mediante HEBM por vía húmeda.

En los dos apartados anteriores, se observó cómo la intensidad de moliendas por vía seca, tanto a temperatura ambiente como a la temperatura del nitrógeno líquido, produce una degradación de la microestructura de los *Composites* y disminuyendo así el producto de energía. En este apartado, se muestra el desarrollo de una técnica de molienda menos intensa durante la cual no se modifique la microestructura de la ferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (UHE10). Esta técnica consiste en moler por vía húmeda, haciendo uso de un surfactante polar y un disolvente apolar. Esta técnica se empleó en el capítulo 3 para reducir el tamaño de partícula a escala sub-micrométrica en materiales blandos.

A lo largo de este capítulo se ha descrito como las tensiones introducidas durante los procesos de molienda en seco de ferrita de estroncio afectan negativamente a las propiedades de los

Composites. Por tanto, se plantea el desarrollo de moliendas mecánicas por vía húmeda (asistidas mediante el uso de surfactantes y disolventes) que reduzcan la virulencia de los choques contra el material y así se minimice la fractura descontrolada de las muestras. En nuestro caso, se ha empleado como surfactante ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$) (con una pureza superior al 99%, suministrado por *Sigma Aldrich*) y n-hexano (C_6H_{14}) (con una pureza del 95%, suministrado por *Sigma Aldrich*) como disolvente.

En el siguiente apartado, se recoge el desarrollo de un método que no deteriore las propiedades ni modifique la microestructura de la ferrita. Esta metodología consta de dos fases: i) molienda mecánica de bolas de alta energía en presencia de un surfactante y un disolvente y ii) secado en un horno tubular con atmósfera controlada. De este modo se estudia la influencia del tiempo de molienda, de la duración del proceso y de la atmósfera empleada en el tratamiento térmico de la ferrita. A continuación, una vez seleccionado el mejor método de acondicionamiento, se procede a obtener mediante éste una mezcla homogénea y dispersa de polvo de ferrita hexagonal y polvo nanocristalino.

5.3.3.1. Optimización del proceso y del polvo de $SrFe_{12}O_{19}$ por vía húmeda.

Para la optimización del polvo de hexaferrita tipo M magnéticamente dura e isotrópica se propone un método de aleado mecánico de óxidos metálicos que no deteriora las propiedades magnéticas y microestructurales. El método comprende (i) una primera etapa de molienda mecánica por vía húmeda de hexaferrita en un molino mezclador de bolas de alta energía tipo SPEX modelo MM400 Retsch, y (ii) una segunda etapa de secado del polvo obtenido en la primera etapa en un horno tubular con atmósfera inerte.

La molienda se realizó en las siguientes condiciones: (i) velocidad de oscilación de 1500 rpm, (ii) 2 tarros de acero inoxidable de capacidad de 5 ml, (iii) 2 bolas de 7 mm de diámetro, (iv) relación peso bolas-polvo de 1:1, (v) tiempo de molienda entre 1 y 4 h, (vi) un 10% en peso de ácido oleico como surfactante, (vii) y un 50% en peso de n-hexano como disolvente.

Para el secado de la muestra se consideraron distintas temperaturas de recocido, a 473, 673 y 773 K, llevados a cabo durante 1 hora en atmósfera controlada de argón. Se elige argón como gas atmosférico para realizar los tratamientos térmicos, debido a que es un gas inerte que impide la oxidación de la fase blanda presente en las mezclas cuando se realiza en presencia de oxígeno, o la reducción de la ferrita si se realiza en nitrógeno. Las temperaturas empleadas se han elegido teniendo en cuenta diversos aspectos como son: la temperatura de Curie de ambas fases magnéticas, la temperatura de nanocristalización en el caso de la cinta, y la temperatura de ebullición del surfactante.

Debe tenerse en cuenta que la interacción entre el ácido oleico y la $SrFe_{12}O_{19}$ se lleva a cabo a partir de la formación de una película orgánica a través de la cabeza carboxílica apolar del ácido

oleico y la superficie metálica de la ferrita. Creándose un enlace tipo iónico entre el anión carboxilato del ácido oleico y el catión Fe^{3+} de la ferrita.

En la Fig. 5.13. se muestra la influencia del tiempo de molienda y de la temperatura de secado en muestras de polvo de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -obtenido mediante molienda por vía húmeda en sus propiedades magnéticas- representando los valores de campo coercitivo en a), de imanación de saturación en b), imanación de remanencia en c) y de producto máximo de energía en d). Para el cálculo del producto BH_{max} , se ha considerado un factor desimanador de 1/3.

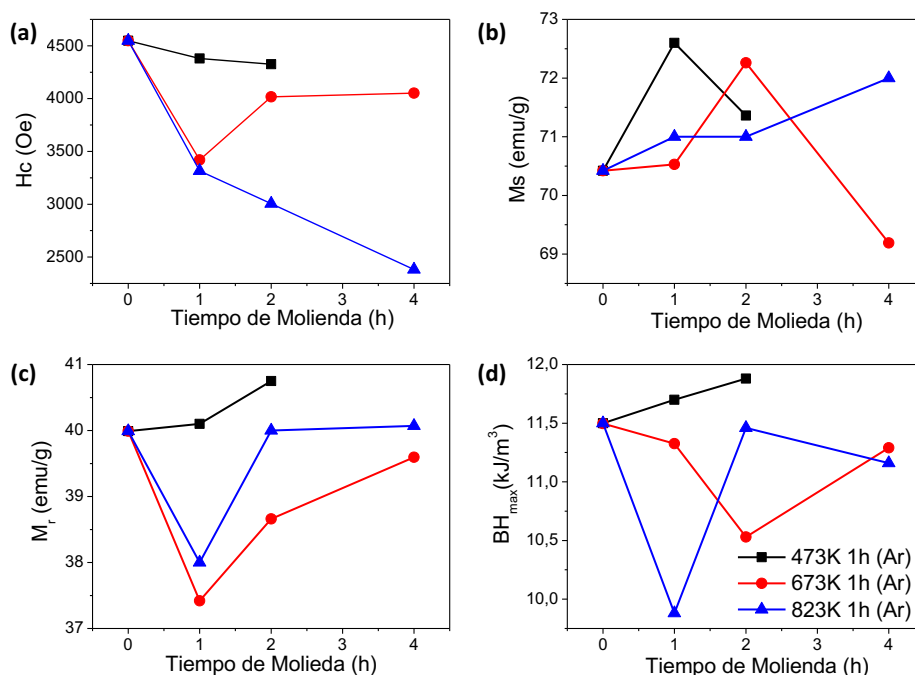


Fig. 5.13. Influencia del tiempo de molienda y secado en las propiedades magnéticas de muestras de polvo de ferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ obtenidas por vía húmeda.

Para los casos en los que las muestras han sido secadas a 473 K durante 1 h en atmósfera inerte, no se observa casi variación en las propiedades magnéticas a medida que aumenta el tiempo de molienda si se compara con los valores iniciales de la ferrita. Sin embargo, se observa un deterioro de las propiedades magnéticas de la ferrita a medida que aumenta la temperatura de recocido hasta los 673 K. Esto se debe principalmente a la evaporación del ácido oleico, si se realizan tratamientos térmicos a temperaturas superiores a la temperatura de ebullición del ácido oleico, que es aproximadamente 623 K [36]. La caída en el campo coercitivo según aumenta la temperatura nos indica la pérdida de interacción entre los granos duro-duro provocada por la ruptura del enlace iónico entre el metal y el oleico. Poniendo de manifiesto el efecto como “*agente de acoplamiento*” del surfactante gracias a estas interacciones de tipo electrostático. La pérdida de imanación de remanencia y de saturación muestra de manera gradual la evaporación del oleico de las muestras.

El papel de los surfactantes se caracteriza por la formación de una micela alrededor de las partículas metálicas debido a la doble afinidad respecto de un mismo disolvente que poseen. El extremo polar hidrofílico (anión carboxilato, $RCOO^-$) queda unido a la superficie metálica a través del enlace iónico con los cationes de Fe^{3+} , las cadenas hidrocarbonadas apolares quedan unidas al disolvente que es también apolar. Por ello se recurre al hexano como disolvente, puesto que estabiliza las moléculas de ácido oleico al ser un medio apolar.

Este enlace de tipo iónico entre el metal y el surfactante ha suscitado la realización de numerosos estudios para conseguir entender el efecto del mecanismo de adsorción de las moléculas de ácido oleico sobre superficies metálicas en las propiedades magnéticas y estructurales de materiales nanoestructurados [37,38]. Puesto que posee un papel fundamental en el tamaño de partícula final y la dispersión de las partículas, pudiendo controlar el proceso de crecimiento de partículas obtenidas mediante síntesis química y el proceso de inhibición de aglomerados en procesos de molienda mecánica.

Mediante técnicas de análisis termogravimétrico (TGA) es posible evaluar las pérdidas en peso de una muestra por efecto de aumentar la temperatura. Realizando este tipo de análisis para la ferrita molida por vía húmeda, podemos conocer la cantidad de surfactante que permanece en la muestra tras secarla a distintas temperaturas. En la Fig. 5.14. se muestra la curva de la evolución de la pérdida de peso en función de la temperatura de polvo de ferrita obtenido tras 1h de molienda y secada a 473 K durante 1 h en atmósfera de Ar. El análisis se ha realizado para un intervalo de temperatura comprendido entre 300 y 1173 K.

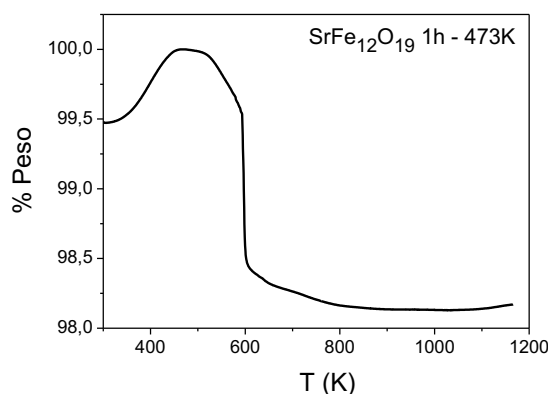


Fig. 5.14. Análisis termogravimétrico de polvo de $SrFe_{12}O_{19}$ obtenido tras 1h de molienda y secada a 473K durante 1h en atmósfera de Ar.

A partir de la curva del TGA obtenida se ha cuantificado la cantidad de recubrimiento orgánico presente en la ferrita tras haberla molido 1 h y secarla a 473 K, obteniendo un valor en peso del 1.3%. Además, se ha observado que la evolución de las pérdidas en peso de la muestra posee distintas etapas. Al inicio del análisis, hasta 473 K, la evolución de la curva es muy ligera debido

principalmente a la evaporación de las moléculas de agua adsorbidas. A continuación, entre 473 y 673 K, se produce un aumento significativo de las pérdidas en peso de oleico debido a que se deteriora la capacidad de adsorción de las moléculas de este ácido. Al superar la temperatura de ebullición del ácido oleico, 623 K, el exceso de calor provoca la pérdida del doble enlace de la cabeza carboxílica, perdiendo la unión de las moléculas de surfactante a la superficie metálica [39,40,41]. Si continuamos aumentando la temperatura, a partir de 673 K las pérdidas son muy leves y principalmente se deben a la eliminación de los restos de carbonos procedentes de la descomposición de las cadenas hidrocarbonadas sobre la superficie de las partículas. Crouse *et al.* [36; **Error! Marcador no definido.**] demostraron que para poder retirar por completo el ácido oleico es necesario realizar tratamientos térmicos a temperaturas de 773 K o superiores.

Estos resultados se corresponden con la pérdida de las propiedades magnéticas que presenta el polvo de ferrita a medida que aumenta la temperatura de secado, siendo más acentuada al superar la temperatura de fusión del surfactante empleado. De manera, que el deterioro de las propiedades magnéticas de la ferrita de estroncio, al tratarla térmicamente, está asociado a la pérdida de adsorción por parte de las moléculas de ácido oleico. La degradación de las cadenas hidrocarbonadas que forman la película protectora impide la interacción entre las partículas duras a través del campo dipolar creado por sus ejes de anisotropía fáciles, provocando la disminución del producto de energía.

Por lo tanto, si los tratamientos térmicos se realizan por debajo de la temperatura de ebullición del surfactante, como los realizados a 473 K, se conserva parte del surfactante en la muestra permitiendo así que las partículas queden protegidas durante y después del proceso de fabricación frente a la oxidación. La presencia de ácido oleico en el polvo de ferrita, en torno a un 1.3% en peso, favorece la interacción dipolar entre las plaquetas magnéticamente duras.

La cristalinidad de las muestras de ferrita molidas durante 1 h y tratadas térmicamente a 473 K durante 1 h ha sido estudiada en detalle mediante el análisis Rietveld de los patrones de difracción de rayos X que presentan. Dicho análisis se ha realizado en el Centro de Cristalografía de Materiales de la Universidad de Aarhus, Copenhague [42].

Los parámetros estructurales característicos de la ferrita inicial han sido comparados con los de la ferrita obtenida tras molerla con un 10% de ácido oleico y un 50% de n-hexano durante 1 h, y ser secada a continuación a 473 K durante 1 h en atmósfera inerte. En la Tabla 5.4. se recogen los datos de los parámetros de red de la arista de la base del plano hexagonal (a) y de la altura del cristal (c), del tamaño de cristal y de la deformación de la red obtenidos a partir de los patrones de difracción de estas muestras.

Tabla 5.4. Parámetros estructurales de ferrita $SrFe_{12}O_{19}$				
<i>Muestra</i>	<i>Celda unidad</i>		<i>Tamaño de cristal</i>	<i>Deformación</i>
	<i>a (Å)</i>	<i>c (Å)</i>	<i>(nm)</i>	<i>($\cdot 10^{-4}$)</i>
<i>SrM [16]</i>	5.8900	23.040	--	--
<i>SrFe₁₂O₁₉ (UHE10)</i>	5.8835	23.041	221	2.64
<i>SrFe₁₂O₁₉ Molido 1h-473K</i>	5.8836	23.042	223	2.17

A partir de los datos obtenidos, observamos que los parámetros referentes a la celda unidad (a y c) obtenidos para las muestras molidas 1 h y tratados a continuación a 473 K durante 1 h, son prácticamente iguales que los iniciales, siendo la variación entre ambos de 0.001 Å. Además, el tamaño de cristal sólo varía en 2 nm respecto de la muestra inicial, lo que nos indica que no existe pérdida en la intensidad de cristalinidad del polvo de ferrita al ser molido por vía húmeda; al contrario que pasaba con las moliendas de polvo de ferrita mediante técnicas de alta energía por vía seca o mediante criomolienda. Esto se debe a que con el empleo de surfactantes y disolventes como medio de molienda se consigue proteger la superficie de las partículas debido a la fina capa que se crea en la superficie de éstas. Así se consigue disminuir la energía de impacto dentro del medio y por tanto, la fricción entre partículas es menor al encontrarse estas dispersas en un medio líquido orgánico. Limitando al máximo la posibilidad de introducir tensiones que provoquen variaciones en la disposición cristalográfica de los cationes metálicos en la red, que conlleva la aparición de óxidos residuales que amorfizan el material. Por ello, los valores magnéticos de coercitividad, imanación de saturación y de remanencia de la muestra obtenida tras 1 hora de molienda y secada a 473 K durante 1 h en atmósfera de Ar son prácticamente iguales al valor inicial de la ferrita.

Por tanto, se ha obtenido un método de acondicionamiento de ferrita $SrFe_{12}O_{19}$ mediante molienda mecánica de bolas de alta energía y secado en atmósfera inerte con el cual no se modifica la microestructura de ésta y por ello, se obtiene una variación del producto de energía máximo inferior al 2% que permite emplearlo como método de obtención de *Composites* de polvo de ferrita hexagonal magnéticamente duro y una fase blanda formada por estructuras nanocristalinas metálicas, tal y como se desarrolla a continuación.

5.3.3.2. Obtención del *Composite* por vía húmeda.

Una vez hemos obtenido un proceso de molienda con el que se consiguen preservar las propiedades magnéticas y la microestructura del polvo de ferrita, se emplea el mismo procedimiento para obtener una mezcla homogénea de polvo de $SrFe_{12}O_{19}$ (*UHE10*) y polvo nanocrystalino de cinta de las aleaciones $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$. Estudiando la influencia del tiempo de molienda por vía húmeda, de la temperatura de secado y del tamaño de la fase blanda en los *Composites*.

En el apartado anterior se analizó la influencia del tiempo de molienda y de la temperatura de secado en las propiedades magnéticas y estructurales que presenta el polvo de ferrita hexagonal. Concluyendo que es posible conservar las propiedades magnéticas y microestructurales de ésta si se realizan moliendas durante 1 h por vía húmeda, seguidas de tratamientos térmicos a 473 K. Por lo tanto, con objeto de obtener una mezcla homogénea de ferrita de estroncio y polvo nanocrystalino metálico se procede del mismo modo. Pudiendo analizar el tiempo de molienda y la temperatura de secado en los *Composites*.

Las fases blandas empleadas corresponden a polvo de cinta nanocrystalina de las aleaciones $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ obtenido tras 5 h de criomolienda. En la Fig. 5.15, se muestran las imágenes obtenidas mediante SEM en a) y b), y los histogramas en c) y d) de las muestras. El proceso de obtención de este polvo blando se describe en el capítulo 3.

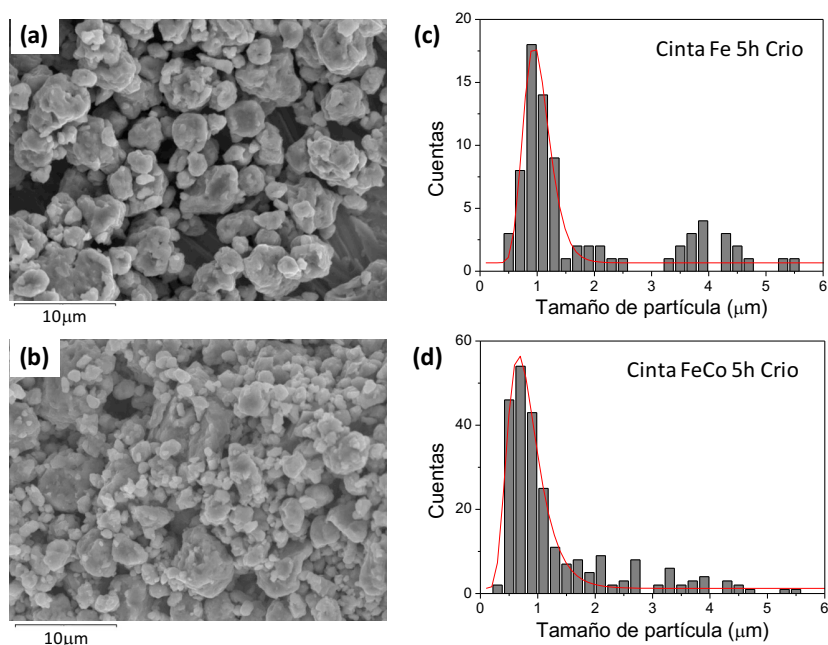


Fig. 5.15. Histogramas e imágenes obtenidas mediante SEM de polvo de cinta nanocrystalina obtenido tras 5 de criomolienda de la aleación $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ en a) y c) y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ en b) y d).

El comportamiento magnético de las muestras de polvo de cinta nanocristalina se representa a partir de los ciclos de histéresis medidos a 300 K y 5 T, mostrados en la Fig. 5.16.

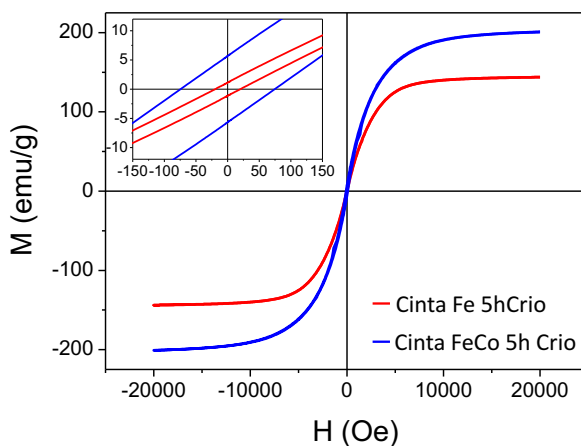


Fig. 5.16. Ciclos de histéresis a temperatura ambiente de polvo de cinta nanocristalina de cintas de *base Fe* y *base FeCo* obtenido tras 5 h de criomolienda.

Las propiedades magnéticas, campo coercitivo (H_c), imanación de remanencia (M_r) e imanación de saturación (M_s), así como microestructurales, tamaño de partícula (d) y de cristal (D) para las fases duras y blandas empleadas en la mezcla se recogen a continuación en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Características del polvo de $SrFe_{12}O_{19}$ y polvo criomolido de cinta nanocristalina

Muestra	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	d (μm)	$d_{promedio}$ (μm)	D (nm)
$SrFe_{12}O_{19}$	4548	70	40.0	0.2-2	0.6	221.0
<i>Cinta Fe 5h Crio</i>	19	144	1.1	0.5-10	1.0	9.4
<i>Cinta FeCo 5h Crio</i>	74	201	5.7	0.5-10	0.7	9.8

Para obtener el *Composite* primero se combinó un 95% en peso de $SrFe_{12}O_{19}$ y un 5% en peso de polvo nanocristalino de cinta. Tras esto, se obtuvo una mezcla homogénea mediante molienda mecánica de bolas por vía húmeda durante 1 y 2 horas con un 10% en peso de ácido oleico y un 50% en peso de n-hexano. Las condiciones de molienda fueron las mismas que las empleadas para el análisis de la ferrita sólo, tal y como se describió en el apartado 5.3.3.1. Seguidamente se procedió a secar las muestras, realizando distintos tratamientos térmicos a 473, 673 y 773 K, durante 1 hora en atmósfera inerte de argón.

La Fig. 5.17. muestra la influencia del tiempo de molienda y de la temperatura de secado en los *Composites* obtenidos con ambos tipos de cintas. En a) y b) se muestran los valores de campo coercitivo, en c) y d) la imanación de saturación y en e) y f) se muestra la imanación de remanencia. En todas las gráficas, se ha considerado como tiempo 0h el valor de la ferrita inicial sola.

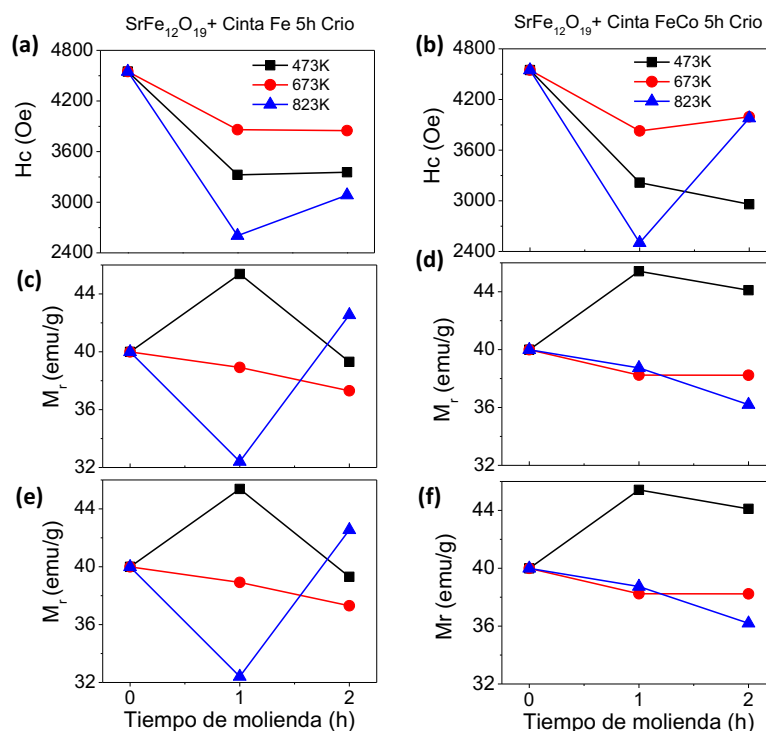


Fig. 5.17. Evolución de H_c , M_r y M_s para en función del tiempo de molienda y de la temperatura de secado de dos *Composites*.

De igual manera que ocurría con el polvo de ferrita, los mejores resultados se obtuvieron tras realizar 1 h de molienda seguida de un tratamiento térmico a 473 K. Siendo posible observar a partir de los valores de imanación de saturación cómo la cantidad de surfactante presente en la muestra disminuye a medida que la temperatura de secado aumenta.

Independientemente de la temperatura de secado seleccionada, se observa como el valor de la coercitividad obtenido en las mezclas es menor que en la ferrita. La pérdida de coercitividad es debida a la disminución de las interacciones entre partículas duro-duro, debido principalmente a la evaporación del oleico. Esta pérdida se ve aumentada por la adición de granos blandos entre los duros.

Sin embargo, el valor de remanencia sí se ve favorecido y aumenta si se compara con el de la ferrita, gracias a la interacción blando-duro que caracteriza a los imanes tipo “*spring-magnet*”. La imanación de saturación también aumenta debido a la presencia del polvo de cinta blando, y

disminuye al realizar secados a temperaturas mayores que la de ebullición del ácido oleico, 623 K.

A partir del análisis del deterioro de estos valores con la temperatura, se observa la pérdida de adsorción por parte de las moléculas de ácido oleico en las muestras. Esta pérdida de la unión del extremo polar de las moléculas a la superficie metálica aumenta una vez que se supera la temperatura de ebullición del surfactante. A medida que aumenta la temperatura y se alcanzan los 673 K, la degradación del surfactante es mayor afectando al producto máximo de energía. En la Fig. 5.18. se muestra la evolución del producto de energía máximo (BH_{max}) de las muestras, en función del tiempo de molienda y de la temperatura de recocido empleados. Para el cálculo del producto BH_{max} se ha considerado un factor desmanador de 1/3.

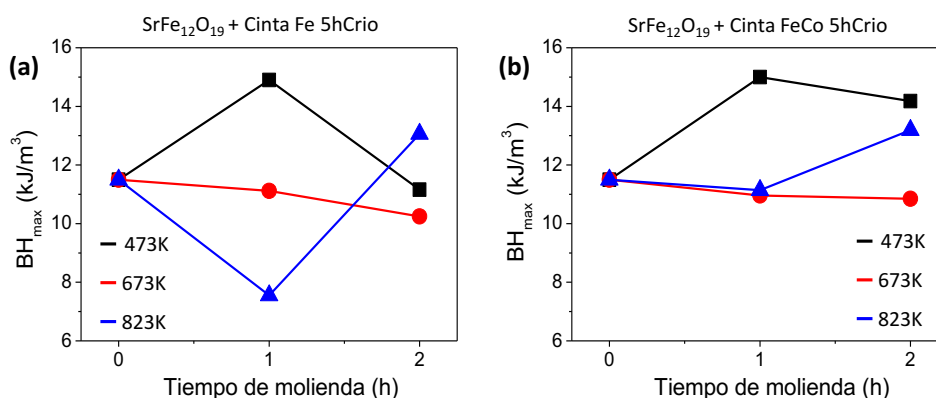


Fig. 5.18. Evolución del producto máximo de energía a temperatura ambiente en función del tiempo de molienda y de la temperatura del tratamiento de secado empleada de los *Composites* obtenidos con cinta $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ en a) y cinta $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ en b).

Los posibles restos de cadenas hidrocarbonadas presentes en la superficie de las partículas disminuyen a medida que se sigue aumentando la temperatura. Sin embargo, se observa una leve recuperación de las propiedades magnéticas de los *Composites* al llegar a 823 K. A pesar de que estos valores son inferiores a los que presenta el *Composite* a 473 K, debido a la degradación del surfactante que protege la superficie de las partículas, esta temperatura de recocido coincide con la temperatura de cristalización de la fase magnéticamente blanda [17].

Adicionalmente, el efecto de la inducción de la nanocristalización de la fase blanda se observa con más detalle si se compara el resultado de secar la ferrita molida y el *Composite* a 823 K. Se observa entonces un aumento en los valores de imanación de saturación (M_s) y del producto máximo de energía (BH_{max}) de los *Composites* medidos a temperatura ambiente. A continuación, en la Fig. 5.19 se muestra una comparativa de los valores de M_s en a) y BH_{max} en b), de la ferrita y los *Composites* al tratarlos a 823 K durante 1 h en atmósfera de argón.

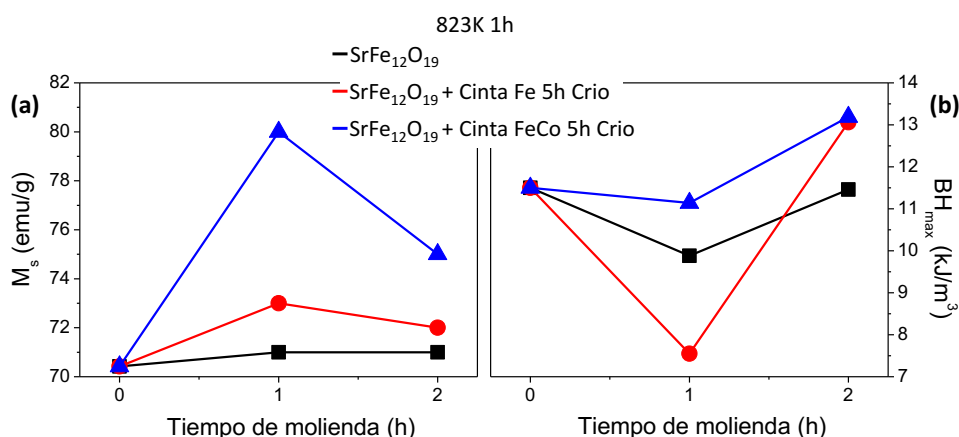


Fig. 5.19. Evolución de la imanación de saturación y del producto máximo de energía en función del tiempo de molienda para el polvo de ferrita y los *Composites* obtenidos tras secarlos a 823 K durante 1 h en N_2 .

A partir de los resultados obtenidos, es posible concluir que, para poder obtener un aumento en el valor de remanencia al mezclar la ferrita con una fase magnéticamente blanda, es necesario obtener un método de mezclado de ambas fases a partir del cual se proteja al polvo de ferrita, es decir, que el método de obtención no descomponga la ferrita en óxidos secundarios que provocan su amorfización y la pérdida de las propiedades magnéticas. Otro factor importante, es la elección de la temperatura de secado de las muestras tras realizar moliendas por vía húmeda. Esta elección viene determinada principalmente por la temperatura de ebullición del surfactante y en segundo lugar por la temperatura de cristalización de la fase blanda nanocristalina.

Así pues, en la Fig. 5.20. se presentan los ciclos de histéresis, a temperatura ambiente y para un campo máximo aplicado de 5 T, de los *Composites* más óptimos obtenidos. Estas muestras corresponden a la mezcla realizada al moler 1 hora y secarlas a 473 K durante 1 h en atmósfera de Ar. Se presenta una comparativa de los ciclos de los *Composites* con el de la ferrita inicial, y con el de la ferrita molida y tratada en las mismas condiciones que el *Composite*.

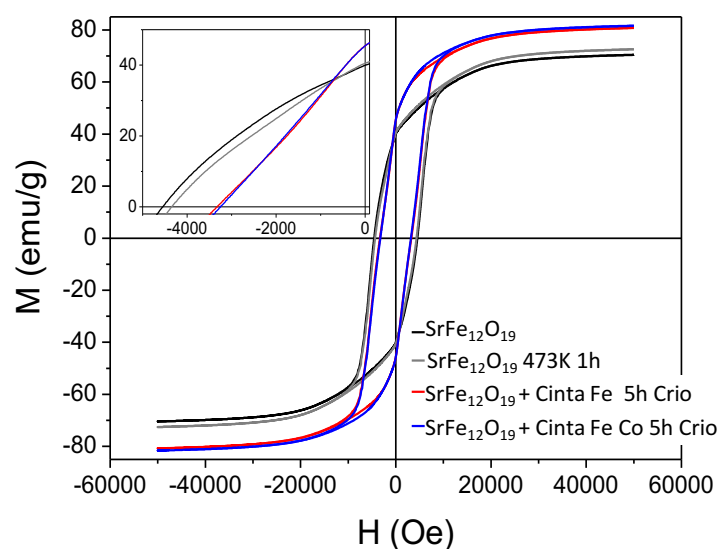


Fig. 5.20. Ciclos de histéresis polvo $SrFe_{12}O_{19}$ y dos *Composites* obtenidos con polvo de cinta criomolida.

Se observa en esta figura cómo la imanación de remanencia aumenta debido a la interacción entre ambas fases magnéticas. Igualmente aumenta la imanación de saturación por la presencia de la base blanda. Sin embargo, la existencia de granos blandos entre los duros lleva asociada una disminución del campo coercitivo, ya que las interacciones duro-duro disminuyen.

Por otro lado, si nos fijamos en la zona del segundo cuadrante, la curvatura de la parte de la desimanación del ciclo no parece igual de regular en los *Composites* que en el polvo de ferrita. Para poder estudiar en detalle la curvatura de esta zona, analizamos la derivada de la imanación respecto del campo magnético aplicado (dM/dH) pudiendo analizar la distribución de los campos de inversión en la ferrita y los *Composites* obtenidos, recogiendo dichas gráficas en la Fig. 5.21.

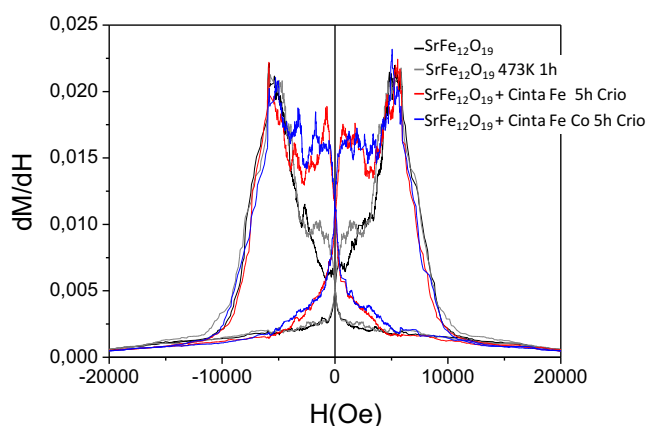


Fig. 5.21. Derivada de la imanación frente al campo aplicado (dM/dH) para la ferrita y dos *Composites* obtenidos con polvo de cinta criomolida.

A partir del análisis de la derivada de la imanación se observa que la ferrita se comporta como un material dominado por una fase única. Sin embargo, en el caso de los *Composites* aparecen dos picos, lo que confirma el desacople entre las fases magnéticas que lo forman. La discontinuidad en la curva de desimanación se observa con mejor detalle a partir de los distintos procesos de inversión de la imanación de las fases que constituyen los *Composites*. Observando así un primer pico a bajo campo, en torno a 1500 Oe, debido al campo de inversión de la fase blanda, y a continuación, en torno a 5500 Oe, un segundo pico que se corresponde con el campo de inversión de la ferrita, de manera que ambas fases magnéticas están desacopladas.

La Tabla 5.6. recoge los valores reales de coercitividad intrínseca (H_c), imanación de saturación (M_s) y de remanencia (M_r), e imanación reducida de remanencia (M_r/M_s), así como los productos máximos de energía (BH_{max}) que presentan el polvo de $SrFe_{12}O_{19}$ en su estado inicial comparado con el polvo de $SrFe_{12}O_{19}$ y los *Composites* obtenidos tras 1 h de molienda y 1 h de secado a 473 K en atmósfera de argón. Los valores se expresan considerando un factor desimanador de 1/3.

Tabla 5.6. Propiedades magnéticas de $SrFe_{12}O_{19}$ y *Composites* obtenidos con polvo de cinta criomolida.

<i>Muestra</i>	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	M_r/M_s	$(BH)_{ma}$ (kJ/m ³)
$SrFe_{12}O_{19}$	4548	70.42	42.53	0.60	11,5
$SrFe_{12}O_{19}$ Molido 1h-473K 1h	4345	72.57	43.28	0.60	11.7
$SrFe_{12}O_{19}$ +5% Cinta Fe-5h Crio	3324	80.74	52.11	0.64	14.9
$SrFe_{12}O_{19}$ +5% Cinta FeCo-5h Crio	3251	81.60	52.03	0.64	15.0

El producto máximo de energía que presentan los *Composites* es superior al de la ferrita inicial y al de la ferrita molida y tratada en las mismas condiciones. Se han observado aumentos en el producto máximo de energía de los *Composites* de hasta el 30% (15 kJ/m³). Este valor es obtenido como consecuencia de un aumento en la imanación de remanencia del 26%, un aumento de la imanación de saturación del 18% y un descenso de tan solo el 30% en la coercitividad respecto de la ferrita.

Por otro lado, a pesar de que el tamaño de la fase blanda está muy por encima del tamaño crítico establecido para que exista un comportamiento tipo “*exchange-spring magnet*”, se cumple en los *Composites* la relación del modelo Stoner-Wohlfarth [11]. De manera que a partir de los valores de imanación de remanencia y de saturación reales, la imanación reducida de remanencia (M_r/M_s)

es mayor que 0.5. Por lo que, el polvo de ferrita inicial presenta un valor $M_r/M_s=0.6$, que en el caso de la mezcla obtenida con cinta de aleación *base Fe* criomolida 5 h, es de 0.645, siendo este valor 0.638 en el *Composite* con cinta de aleación *base FeCo*. Este aumento del valor de la imanación reducida del mismo, indica la existencia de interacciones que evitan la inversión a bajo campo de la fase blanda en el *Composite*, comportándose en principio como un imán permanente con las fases acopladas.

En la Fig. 5.22.a se muestran las curvas de desimanación (segundo cuadrante del ciclo de histéresis) en función del campo magnético efectivo y en la Fig.5.22.b se presenta la variación del producto máximo de energía, $(BH)_{max}$, en función de la densidad de flujo magnético, B , de los *Composites* obtenidos con valores más elevados. Los valores se expresan considerando un factor desimanador de 1/3.

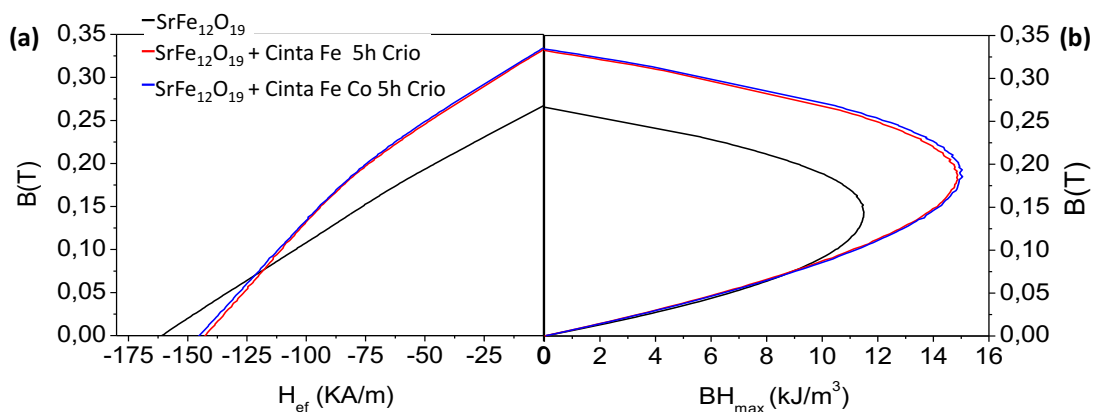


Fig. 5.22. Curva de desimanación frente a campo efectivo en a) y variación del producto, BH_{max} , en b) de la ferrita y de los *Composites* obtenidos.

La presencia de un surfactante protege las partículas de fase magnética dura y blanda durante el proceso de molienda, permitiendo obtener aumentos de remanencia en mezclas con partículas magnéticamente blandas, que exceden el tamaño crítico establecido como para que pueda existir un acoplamiento por canje entre las fases que forman el *Composite*. Por lo tanto, el surfactante sirve como agente de acoplamiento que favorece la distribución geométrica de partículas, tanto en las intercaras de fase dura-dura como de fase dura-blanda, de manera que aumente la densidad de energía magnética. Adicionalmente, la presencia del surfactante (en proporciones en torno a un 1.3% en peso) actúa como protector frente a la degradación atmosférica, al ubicarse en la superficie externa de las partículas y evitando procesos de oxidación.

También es importante señalar que la caracterización magnética de los *Composites* se llevó a cabo empleando unos portamuestras que prensan de forma más efectiva el material que las cápsulas con algodón utilizadas habitualmente. Con este tipo diferente de portamuestras, fue posible obtener productos de energía de 18.3 kJ/m^3 . El producto de energía de la ferrita medida con este

portamuestras especial fue de 11.7 kJ/m^3 , lo que significa que es posible obtener un aumento de un 56% del BH del *Composite*.

Ciclos de histéresis a baja temperatura.

Con el propósito de comprobar la coexistencia de una única fase en los *Composites* que han presentado un aumento más significativo del producto máximo de energía, se han realizado medidas de imanación frente a un campo aplicado máximo de 5 T a una temperatura de 5 K. En la Fig. 5.23. se muestra una comparativa del ciclo de histéresis a 300 y 5 K de la mezcla obtenida tras moler durante 1 h por vía húmeda y secarla durante 1 h a 473K, a partir de un 95% en peso de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y 5% en peso de cinta de base Fe en a), y base FeCo nanocrystalinas criomolidas 5 h en b).

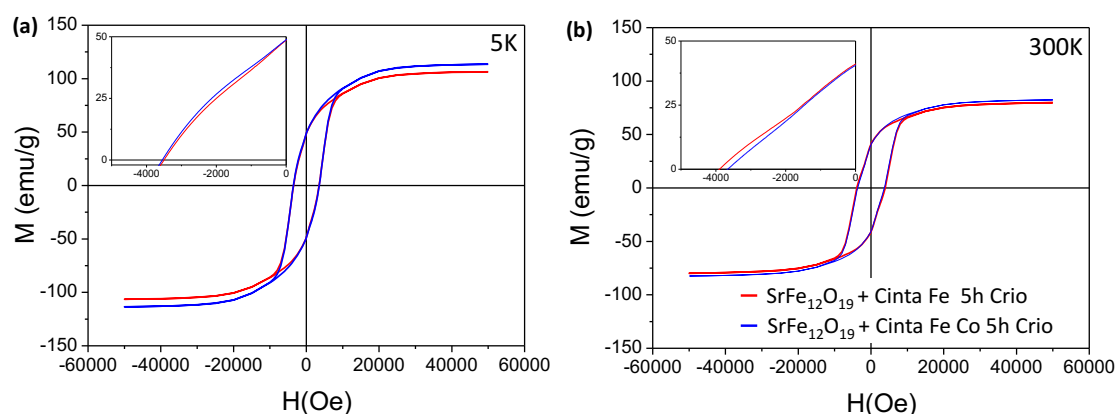


Fig. 5.23. Comparativa de los ciclos de histéresis del *Composite* obtenidos con cinta criomolidada medidos a 5 K en a), y 300 K en b).

En ambos casos, la curva de desimanación posee una pequeña concavidad tanto a 300 como a 5 K. Esto indica que existe cierto desacople entre la fase dura y la fase blanda, aunque sin ser muy pronunciado como para que la fase magnética dura revierta su imanación a bajo campo magnético y, por tanto, impide que el valor de la remanencia y del campo coercitivo disminuyan bruscamente.

También debemos considerar que las muestras de ambas fases poseen una morfología muy diferente que puede afectar a la curvatura del ciclo de histéresis, pudiendo aparecer saltos en el proceso de imanación o desimanación de las muestras debido a que el polvo de ferrita y el polvo nanocrystalino poseen una distribución del tamaño de partícula no homogénea. El polvo de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ empleado se caracteriza por poseer tamaños de partícula comprendidos entre 0.2 y $2 \mu\text{m}$, con un valor promedio de 600 nm. El tamaño de partícula del polvo magnéticamente blando criomolido durante 5 h está entre 0.5 y $10 \mu\text{m}$, con un tamaño promedio de $1 \mu\text{m}$ en el caso de la aleación de $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{16.5}\text{B}_6\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ y de 700 nm en el caso de cinta de aleación $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$.

Para analizar en detalle la inversión de ambas fases y observar si el desacoplamiento entre ellas se hace más manifiesto a 5 K, hemos analizado el campo de inversión de las fases a partir del valor de la derivada de la imanación para un campo magnético aplicado. En la Fig. 5.24. se muestra la curva dM/dH obtenida para una temperatura de 5 y 300 K con el polvo de ferrita y con los *Composites* producidos con polvo de cinta criomolida.

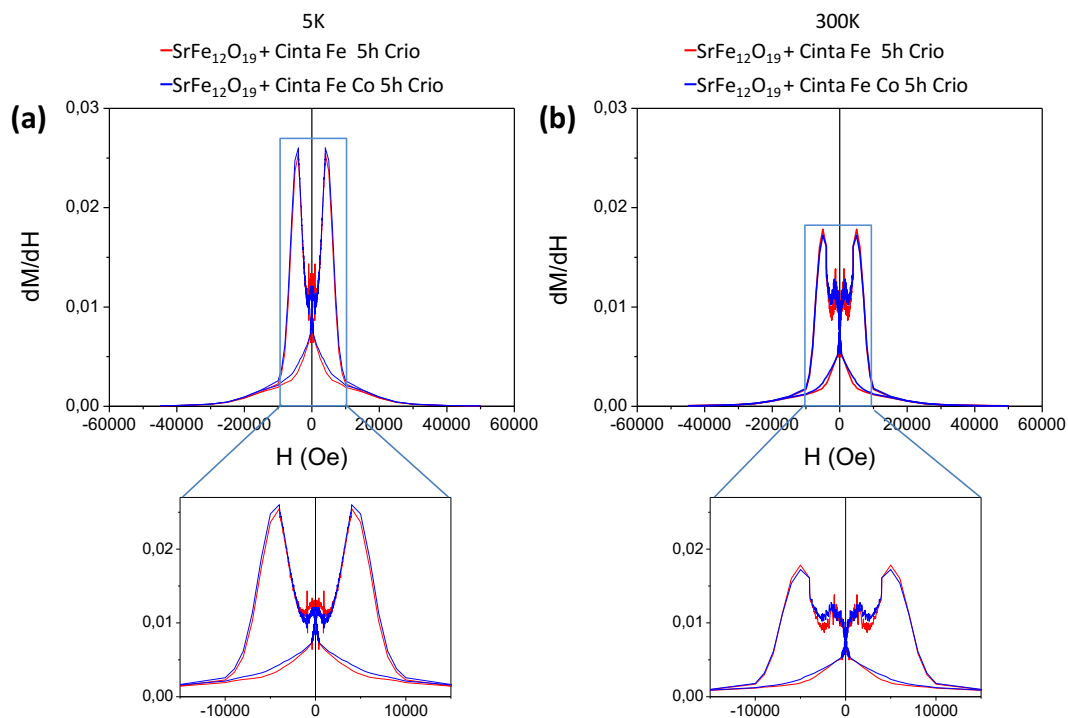


Fig. 5.24. Evolución de dM/dH en los *Composites* medida a 5 K en a) y a 300 K en b).

Debido al aumento de la anisotropía al medir a baja temperatura, el máximo de las curvas de las derivadas es superior a 5 K. Como puede observarse, a baja temperatura la diferencia entre la intensidad del pico a consecuencia de la inversión de cada fase es muy inferior a la que muestran las medidas a temperatura ambiente. Esto muestra que a pesar de existir un desacople entre ambas fases, este no aumenta al medir a baja temperatura, lo que indica que la intensidad del campo dipolar creado por la fase dura permite sujetar a la blanda, a pesar de que cada una revierte su imanación de manera independiente.

Caracterización microestructural del *Composite*: SEM y DRX.

Mediante microscopía electrónica de barrido se ha podido observar la morfología de los *Composites* producidos. La Fig. 5.25. recoge varias imágenes de SEM, mostrando en a) la ferrita $SrFe_{12}O_{19}$ inicial y en b) y c) las imágenes obtenidas para los *Composites*.

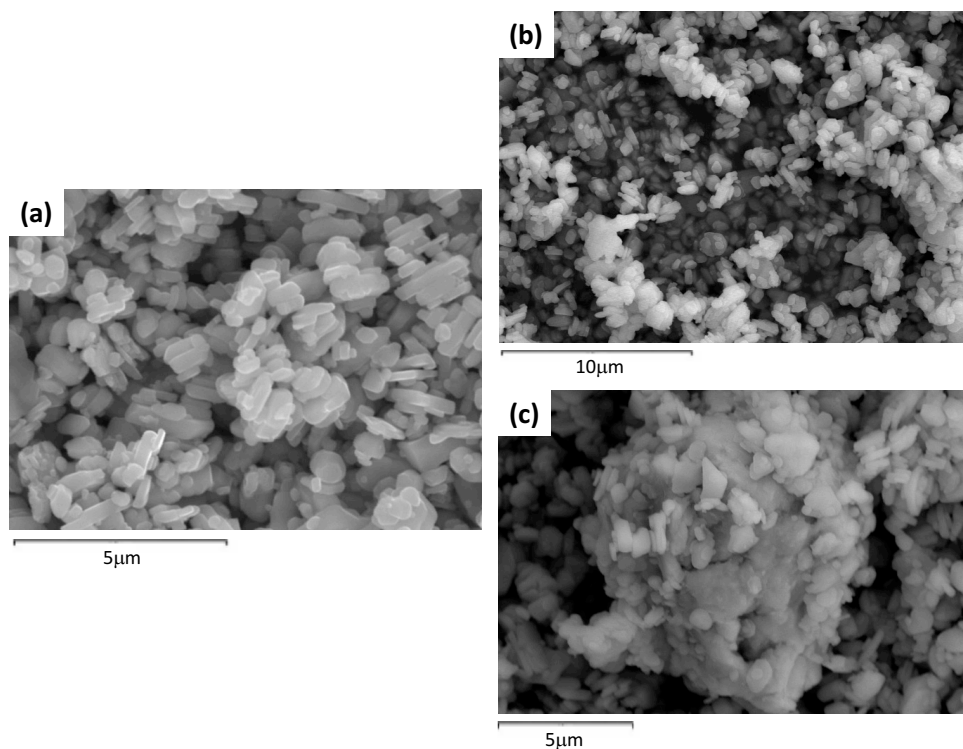


Fig. 5.25. Imágenes obtenidas mediante SEM en a) de polvo de $SrFe_{12}O_{19}$ inicial, en b) y c) polvo de los *Composites*.

A partir de las imágenes recogidas, se observa que las plaquetas presentes en los *Composites* mantienen la forma inicial hexagonal, tendiendo a apilarse entre sí. Igualmente se observa, como las plaquetas recubren las partículas redondeadas de polvo de cinta nanocrystalina formando aglomerados.

Debido al bajo porcentaje de fase blanda empleado en los *Composites*, 95-5% en peso de duro-blando respectivamente, y por la gran dispersión de tamaños de ambas fases, resulta complicado identificarlas en las imágenes. Por ello, haciendo uso del análisis cuantitativo EDX ha sido posible diferenciar de manera puntual que partículas pertenecen a la ferrita y cuáles al polvo de cinta en las imágenes obtenidas. En principio resulta complicado diferenciarlos, puesto que ambas fases están compuestas principalmente por Fe. Pero en el caso de las cintas aparecen otros picos de los elementos que forman parte de la aleación, como son el Co y Si. Y en el caso de la ferrita, aparecen picos que pueden identificarse como el Sr. En la Fig. 5.26. se muestran distintas zonas de aglomerados con sus respectivos análisis EDX de los *Composites* obtenidos. Recogiendo la

identificación correspondiente a partículas de polvo de cinta de base Fe y FeCo en a) y b), respectivamente, y de $SrFe_{12}O_{19}$ en c)

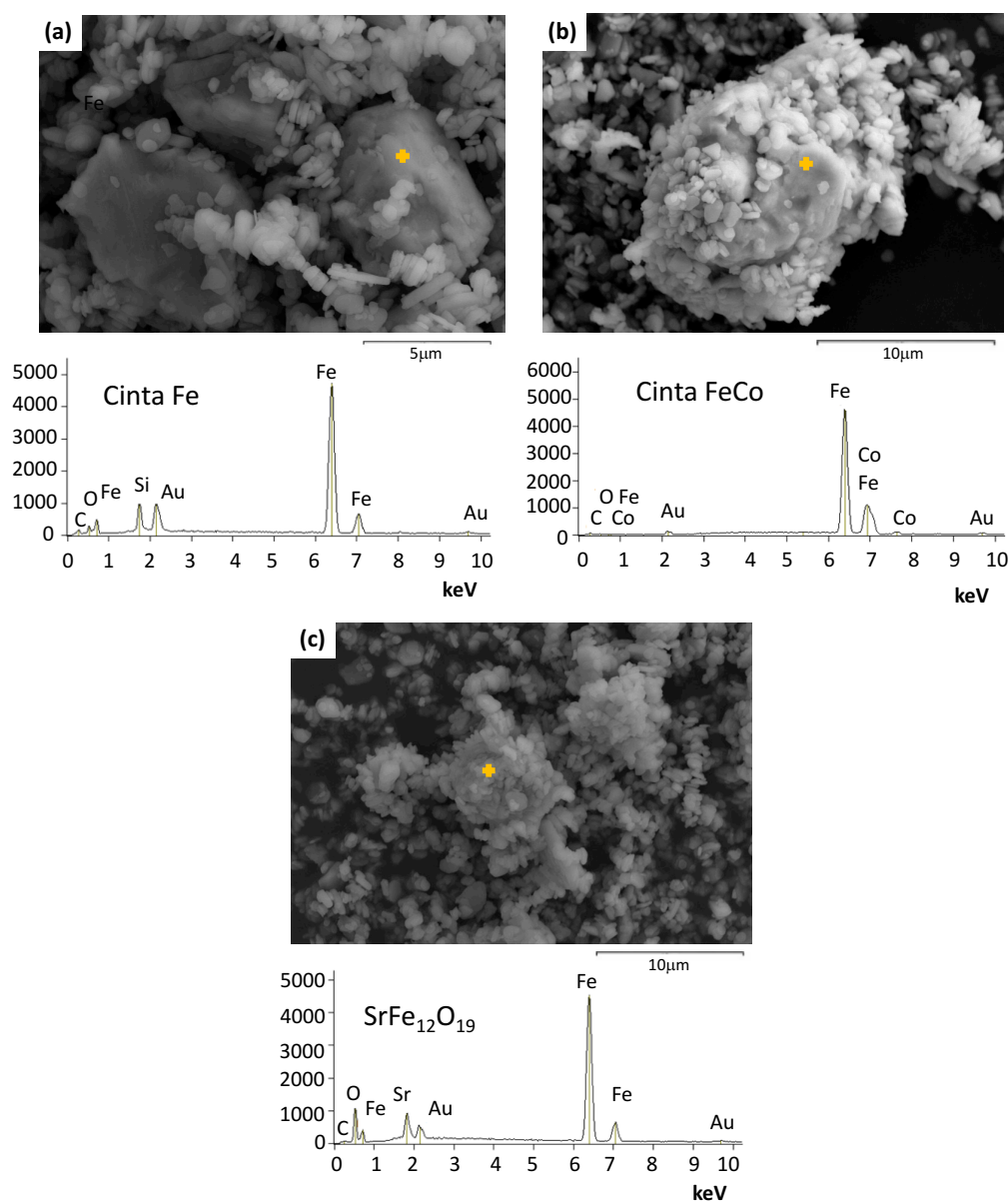


Fig. 5.26. Imágenes obtenidas mediante SEM de los *Composites* con sus respectivos análisis EDX.

Así mismo, para identificar con mayor precisión las distintas fases se ha realizado espectroscopia Raman de los *Composites* en el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC) en Madrid, España [43]. En la Fig. 5.28. se observa la disposición de las partículas blandas y duras en los *Composites*, mostrando las imágenes obtenidas mediante SEM en a), microscopio óptico en b) y espectroscopia *Raman* en c).

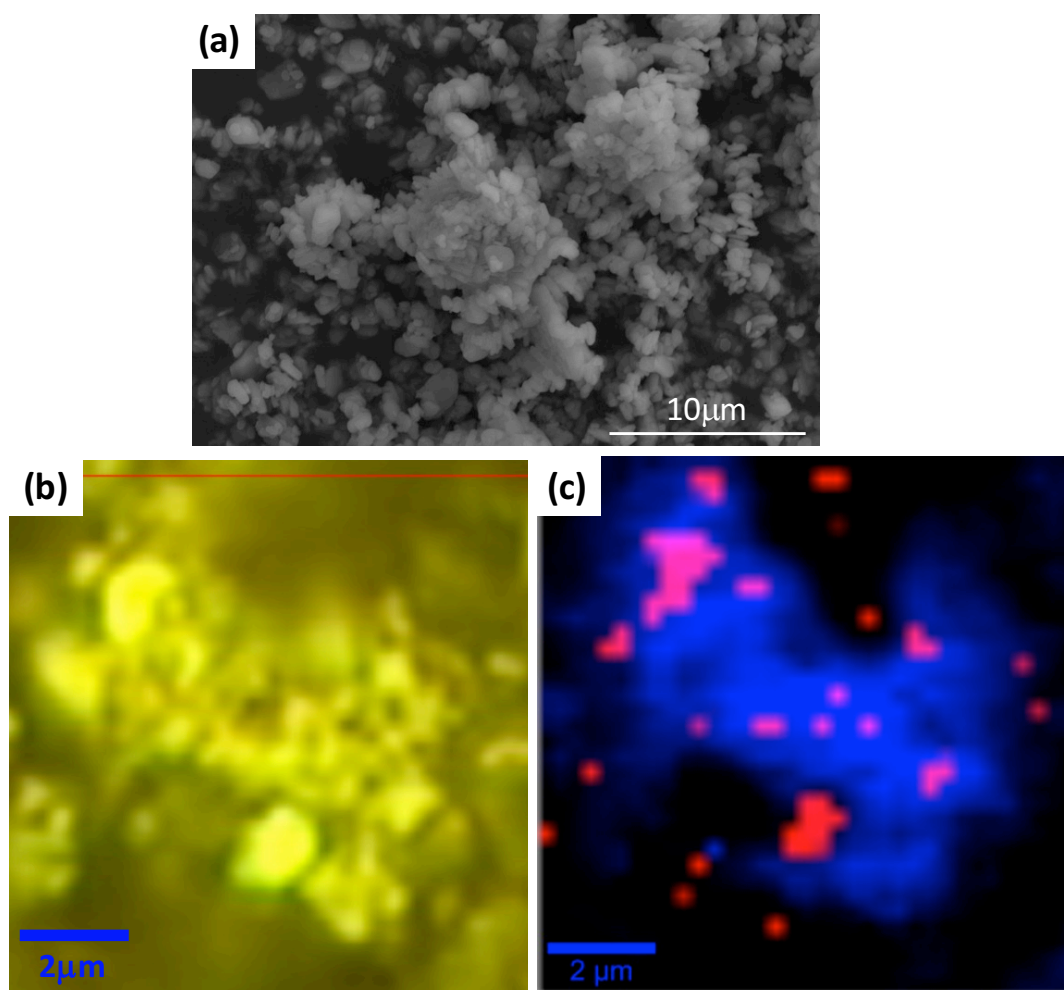


Fig. 5.28. Imágenes obtenidas mediante a) SEM, b) microscopio óptico y c) espectroscopia Raman para el *Composite* $SrFe_{12}O_{19}$ + 5% *CintaFe-823K-5hCrio*.

En la Fig. 5.28.c. obtenida por espectroscopía *Raman*, se representan las partículas de ferrita $SrFe_{12}O_{19}$ en azul y las correspondientes al polvo de cinta en rojo. En esta figura, se observa como las plaquetas hexagonales duras recubren los granos magnéticamente blandos. Esta disposición de las partículas duras rodeando los granos blandos de mayor tamaño, es debida en parte a la presencia de ácido oleico a través del enlace de tipo iónico entre los iones *carboxilatos* ($R-COO^-$) del oleico con los cationes (Fe^{3+} principalmente) de la fase dura y blanda. La presencia de surfactante, un 1.3% en peso aproximadamente, en estas muestras facilita el acoplamiento entre las partículas magnéticas duras y blandas, impidiendo así la degradación de la microestructura de la fase dura durante el proceso de obtención del *Composite* (molienda y secado). Este agente de acoplamiento estructural favorece la distribución geométrica de partículas tanto en las intercaras de fase dura-dura, como de fase dura-blanda, de forma que aumenta la densidad de energía magnética. Esta distribución se debe a que el extremo polar (cargado negativamente) se une a la superficie de las partículas, que en nuestro caso están formados principalmente por especies catiónicas. El carácter ferrimagnético de la ferrita es debido a la disposición de los cationes Fe^{3+}

en las cinco posiciones intersticiales posibles en la ferrita $SrFe_{12}O_{19}$, las cuales están acopladas mediante interacciones de supercanje a través de los iones O^{2-} . En el caso de las cintas, el carácter blando está determinado por los cationes Fe^{3+} , B^{3+} , Si^{4+} que forman los nanocristales acoplados por canje a través de la matriz amorfa residual. En la Fig. 5.29. se muestra un esquema del proceso de obtención del *Composite* y cómo el aleado por vía húmeda favorece la disposición de las plaquetas hexagonales en torno a los granos redondeados de cinta molida.

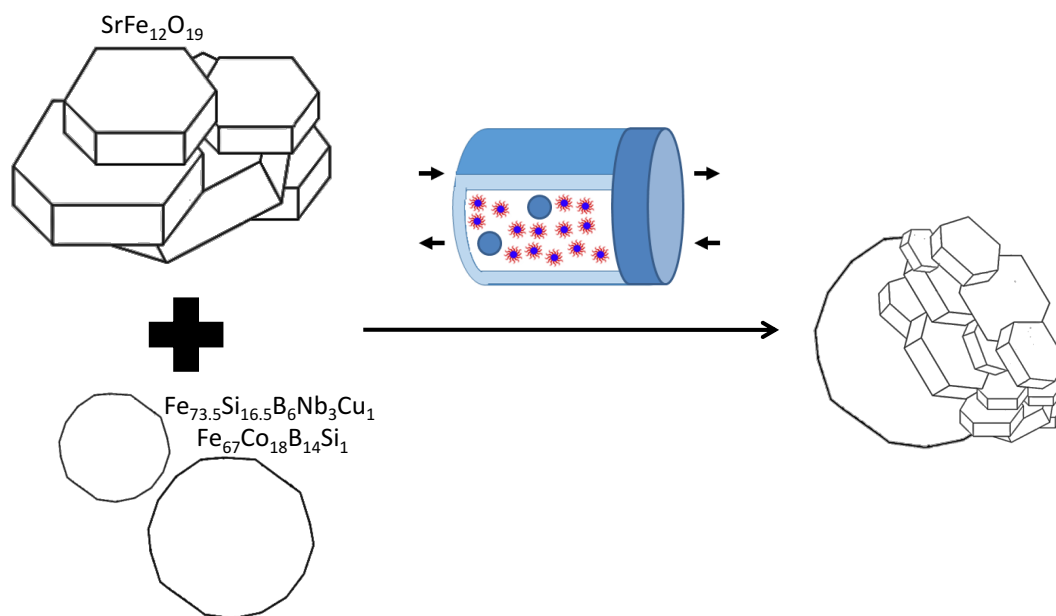


Fig. 5.29. Esquema del proceso de obtención del *Composite* mediante molienda por vía húmeda.

Debido al hecho de que las cintas empleadas en la mezcla aparecen en cantidades muy pequeñas (5% en peso), mediante difracción de rayos X de polvo convencionales (PXRD) no pudo identificarse la presencia de esta fase en las mezclas. Por ello, las muestras se estudiaron en detalle mediante análisis *Rietveld* en el Centro de Cristalografía de Materiales de la Universidad de Aarhus, Copenhague [42]. Este método es una técnica de refinamiento de los datos mostrados en los patrones de difracción, determinando con mayor precisión los parámetros estructurales de las muestras, a partir del diseño de un modelo teórico que se ajusta a los datos experimentales obtenidos mediante el método de los mínimos cuadrados. Esto nos permitió analizar tanto las muestras de manera individual como la mezcla obtenida, con objeto de poder estudiar con más detalle el aumento que se produjo en las propiedades magnéticas de los *Composites*.

En la Fig. 5.30. se muestra el patrón de difracción de polvo de $SrFe_{12}O_{19}$. En el detalle se muestran los datos representados en escala logarítmica para observar el bajo nivel del fondo de la medida. En gris se muestran los datos experimentales y en rojo el modelo; las líneas azules indican las diferencias entre ambas series de datos.

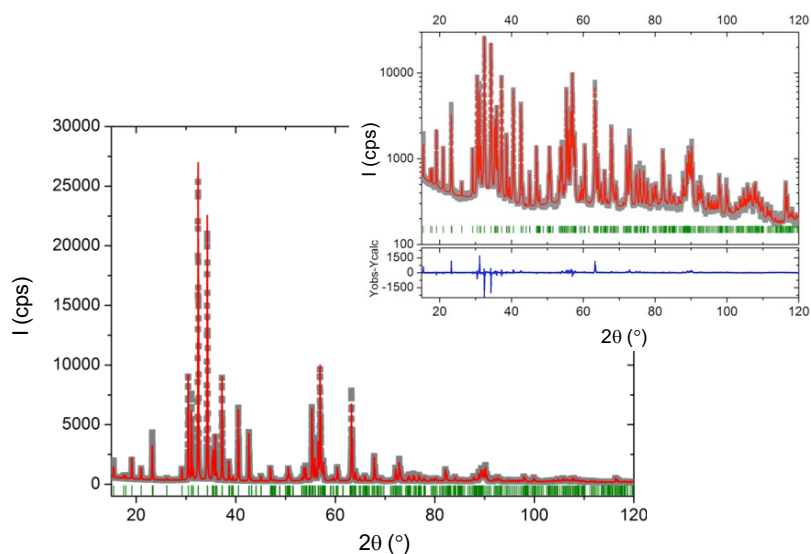


Fig. 5.30. Patrón de difracción de polvo de $SrFe_{12}O_{19}$.

También se analizaron en detalle los patrones de difracción obtenidos para las cintas de base Fe y de base FeCo nanocristalizadas y criomolidas durante 5 h. En la Fig. 5.31. se puede observar el patrón y análisis correspondiente a la cinta de aleación de base Fe.

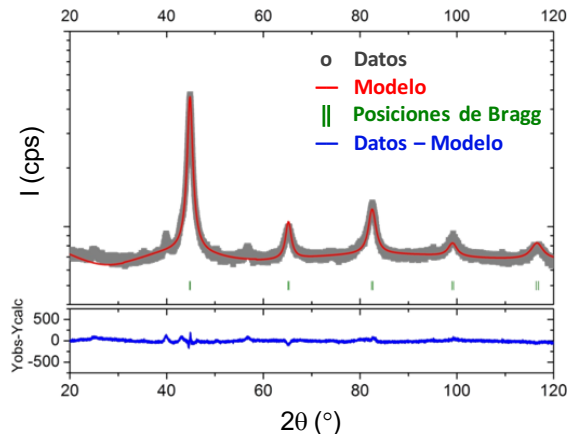


Fig. 5.31. Patrón de difracción de polvo de cinta nanocristalina de la aleación $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ obtenido tras 5 h de criomolienda.

El patrón de difracción que presentan ambos polvos nanocristalinos de cinta ferromagnéticamente blanda corresponde con una estructura cúbica y el modelo empleado corresponde a la estructura de Fe-BCC. El pico más intenso se observó en torno a 45° para ambas muestras.

A continuación, se realizó este tipo de análisis con los *Composites* obtenidos que presentaban un mayor aumento del producto máximo de energía. Estas muestras fueron las mezclas obtenidas

tras 1 h de molienda por vía húmeda y secadas a 473K durante 1h en atmósfera inerte, compuestas de un 95% en peso de $SrFe_{12}O_{19}$ y un 5% en peso de polvo de cinta nanocrystalina de base Fe o base FeCo criomolido durante 5 h. En la Fig. 5.32. se muestra una comparativa del patrón de difracción de rayos X y los modelos aplicados de la ferrita sola, comparado con uno de los *Composites* obtenido con cinta de aleación $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$.

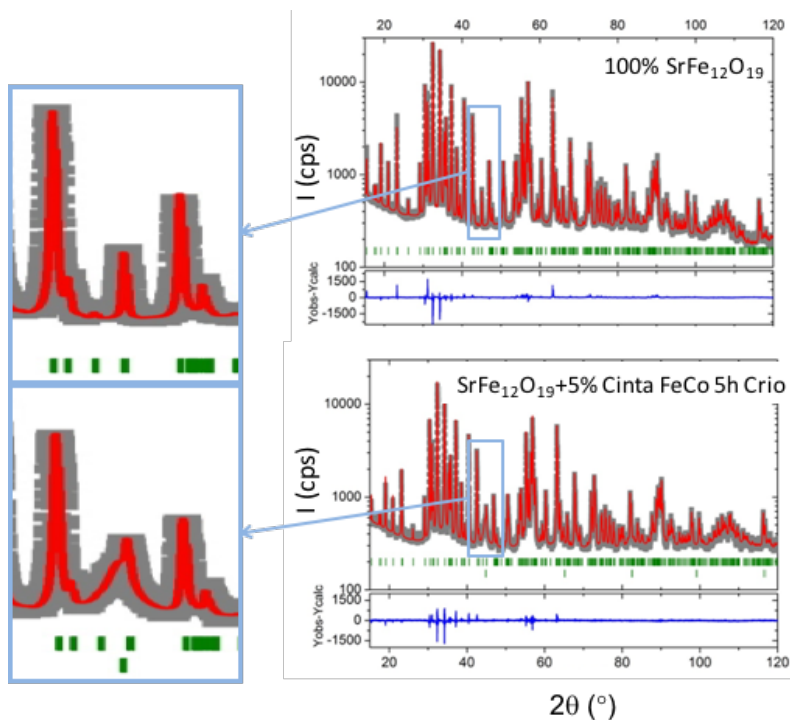


Fig. 5.32. Comparativa entre la ferrita y uno de los *Composites* obtenidos.

Examinando la zona de ambas muestras para un ángulo de difracción comprendido entre 40 y 50°, puede observarse como en el caso de la mezcla se presenta un ensanchamiento en la zona correspondiente a 45°, que se corresponde con el pico de más intensidad de la cinta nanocrystalina analizada previamente y que puede observarse con más detalle en la Fig. 5.33. En negro se ha representado el sistema $SrFe_{12}O_{19}$ y en rojo la mezcla de 95% en peso de $SrFe_{12}O_{19}$ más un 5% en peso de cinta nanocrystalina de $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ obtenidas tras 5 horas de criomolienda. En gris se muestran los datos experimentales, en rojo el modelo empleado para el sistema de dos fases de la mezcla, y en azul se representan las diferencias entre el modelo y los datos experimentales.

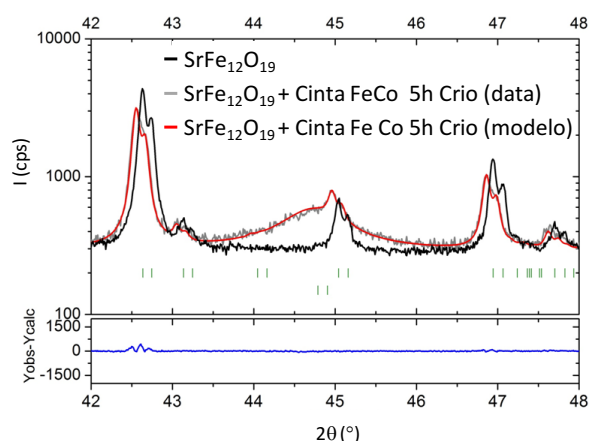


Fig. 5.33. Detalle de la comparativa entre la ferrita sola y uno de los *Composites* obtenidos.

Como se ha comentado anteriormente, la diferencia entre la muestra de polvo de $SrFe_{12}O_{19}$ inicial y el *Composite* es la “joroba” que presenta esta última en torno a 45° , que es la posición del pico principal en el caso de la cinta nanocristalina de base FeCo criomolidada durante 5 h. Debido a que se ha introducido un doble modelo en el análisis que describe la $SrFe_{12}O_{19}$ y la fase minoritaria como Fe-BCC, es posible obtener un buen refinamiento y por tanto un buen ajuste de los datos.

Los resultados obtenidos tras el proceso de refinamiento de los datos de los patrones de difracción de las muestras se recogen en la Tabla 5.6. Esta tabla muestra los parámetros de red de la arista de la base del plano hexagonal (a) y de la altura del cristal (c), el tamaño de cristal (D) y la deformación de la red (ε), obtenidos a partir de los patrones de difracción de estas muestras. Así como R_f y R_{wp} que son los parámetros relacionados con el ajuste de las muestras para realizar el análisis *Rietveld*.

Tabla 5.6. Parámetros de difracción de la ferrita y *Composites* obtenidos.

<i>Muestra</i>	<i>Celda unidad</i>		<i>D</i>	ε	$R_F(\%)$		$R_{wp}(\%)$	% peso	
	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)			<i>SFO</i>	<i>Fe</i>		<i>SFO</i>	<i>Fe</i>
<i>SrM</i> [16]	5.89	23.04	--	--	--	--	--	--	--
<i>SrFe₁₂O₁₉</i> (UHE10)	5.8835	23.041	221	2.64	8.54	--	12.2	100	--
<i>SrFe₁₂O₁₉</i> Molido 1h-473K	5.8836	23.042	223	2.17	8.61	--	10.1	100	--
<i>SrFe₁₂O₁₉</i> + 5% <i>CintaFe</i> 5hCrio	5.8835	23.042	190	2.23	5.93	8.11	10.9	94.8 (3)	5.2 (1)
<i>SrFe₁₂O₁₉</i> + 5% <i>CintaFeCo</i> 5hCrio	5.8817	23.035	154	3.20	5.76	5.35	12.0	95.1 (3)	4.91 (7)

A partir de los datos obtenidos en el análisis de los patrones de difracción, se observa como los parámetros referentes a la celda unidad (a y c) obtenidos para los *Composites* son muy similares a los de la $SrFe_{12}O_{19}$ inicial. En el caso de la mezcla realizada con polvo de cinta de base Fe, sólo se observa una variación de c en 0.001 Å. Para la cinta de base $FeCo$ la diferencia es ligeramente superior, observándose una variación entre ambos valores de a de 0.018 Å y una variación de c de 0.006 Å entre ambos.

Se presenta una ligera pérdida en la intensidad de cristalinidad de los *Composites*, si comparamos su patrón de difracción con el de la ferrita inicial, que está asociada a la amorfización parcial de la estructura producida en la muestra, como resultado de la mezcla de la ferrita con el polvo de cinta nanocristalino y que se puede observar con claridad en 45°. Esto conlleva un ensanchamiento de los máximos de difracción debido al proceso de molienda de alta energía, observando así una disminución del tamaño de cristal de 31 y 67 nm en el caso de los *Composites* de base Fe y de base $FeCo$, respectivamente.

La fracción de volumen resultante encontrada en los *Composites* es de un 5.2% en el caso de las obtenidas con cinta de base Fe, y de un 4.91% en las obtenidas con cinta de base $FeCo$. Este resultado demuestra la posibilidad de identificar, mediante estas medidas, cantidades de muestra nanocristalina tan pequeñas, lo que nos indica que con este método de molienda la ferrita no se descompone en óxidos secundarios.

A partir del análisis de difracción de rayos X realizado, se demuestra que en los *Composites* obtenidos prácticamente no se modifican los parámetros de red de la ferrita. Se observa, asimismo una leve disminución de la intensidad de cristalinidad en los difractogramas de los *Composites*, si son comparados con los de la ferrita inicial. La cuantificación del porcentaje de fase blanda presente en el *Composite* demuestra que, mediante este método de molienda con surfactante, la ferrita no se descompone en óxidos secundarios. Todos estos resultados indican que no se produce una modificación a nivel atómico de la estructura de los *Composites*, formados mayoritariamente por ferrita. Esto lleva a pensar que durante el desarrollo del método de obtención no existe modificación de las posiciones de los cationes metálicos en las subredes de oxígeno, al mezclar la ferrita con el polvo de cinta nanocristalina. Este hecho, unido a la especial disposición de las plaquetas hexagonales de ferrita recubriendo los granos blandos, demuestra que el aumento del producto máximo de energía observado en los *Composites*, no es debido a interacciones adicionales a nivel atómico debido a un acople por canje entre la fase dura y blanda, sino a interacciones de largo alcance de tipo magnetostático.

5.3.4. Análisis de la influencia de la fase magnética blanda en *Composites* obtenidos por vía húmeda

En este apartado se estudia la influencia del tamaño de partícula y la importancia de la naturaleza nanocristalina de la fase magnética blanda en el producto de energía de los *Composites* obtenidos. El apartado se divide en dos subapartados, 5.3.4.1 y 5.3.4.2. En la primera parte, se analiza la influencia del tamaño de partícula comparando mezclas de polvo de cinta nanocristalina obtenido tras 5 h de criomolienda con polvo obtenido tras 10 h mediante molienda de alta energía por vía húmeda (HEBM-h). En la segunda parte se emplea como fase blanda polvo metálico de $Fe_{65}Co_{35}$ obtenido tras 12 h de molienda en lugar de polvo de cinta nanocristalina.

5.3.4.1. Influencia del tamaño de partícula en el *Composite*.

En este apartado se ha realizado una comparativa entre las mezclas de polvo de ferrita realizadas con las muestras de polvo magnético blando mostradas en el capítulo 4, en las que el tamaño de partícula era menor. En este caso, las muestras empleadas corresponden a cintas de $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ previamente nanocristalizadas (a 823K durante 1h en atmósfera de N_2) y luego molidas mediante dos técnicas diferentes; i) molienda mecánica de bolas de alta energía vía húmeda durante 10h (*HEBM-h 10h*) y ii) criomolienda durante 5 horas (*Crio 5h*).

El tamaño y la dispersión de partícula de las muestras obtenidas con ambos tipos de molienda son muy diferentes. Mediante el desarrollo de la criomolienda es posible obtener muestras con partículas más homogéneas y de tamaños más pequeños que mediante molienda de alta energía por vía húmeda. En la Fig. 5.34. se recogen los histogramas y las imágenes de SEM del polvo de cinta nanocristalina de aleación $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ preparada con ambos métodos de molienda. En a) y c) se evalúan las muestras obtenidas tras 5 h de criomolienda, y en b) y c) las muestras obtenidas tras 10h de HEBM por vía húmeda.

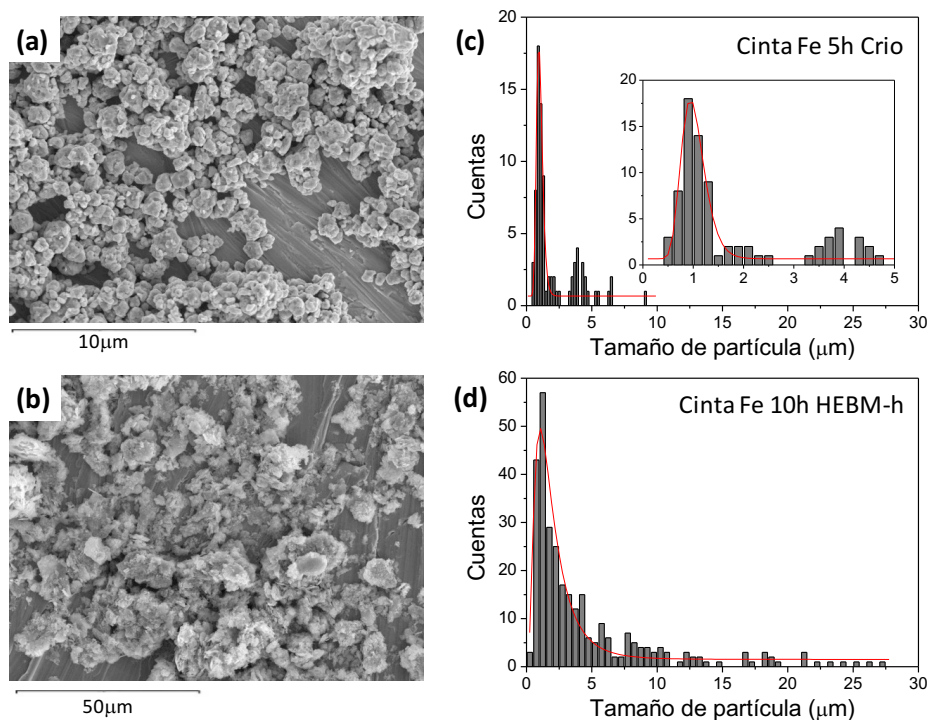


Fig. 5.34. Histogramas e imágenes obtenidas mediante SEM de polvo de cinta nanocrystalizada de $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ obtenido en a) y c) tras 5 horas de criomolienda y en b) y d) tras 10h de molienda por vía húmeda.

A partir de las imágenes de SEM se observa que las partículas molidas por vía húmeda tienen un aspecto de escamas, mientras que en el caso de las criomolidas el aspecto de los granos es más redondeado. Esta variación en la forma del grano se debe a que, durante el proceso de molienda por vía húmeda, se reduce la fuerza del impacto sobre el polvo, por lo que el proceso de deformación plástica es menos severo. Sin embargo, las deformaciones que ocurren a baja temperatura provocan que el material disminuya de tamaño a menor tiempo de molienda y que el aspecto final sea más redondeado. Como puede verse, se obtienen muestras con una distribución y forma más homogénea que al moler a temperatura ambiente.

El proceso por vía húmeda consiste en una deformación de los granos seguida de su ruptura, para obtener partículas de inferior tamaño a medida que aumenta el tiempo de molienda sin producirse aglomerados. Mientras que el proceso de criomolienda fractura de manera continuada las partículas desde el inicio de la molienda, debido a la intensidad de ésta. Tras 10 h de molienda mecánica de bolas de alta energía por vía húmeda, se obtiene una dispersión de tamaño de partícula entre 0.3 y 30 µm, con un tamaño medio de 2 µm. En el segundo caso, tras 5 h de criomolienda el tamaño de partícula oscila entre 0.5 y 10 µm, con un tamaño medio de partícula de 1 µm.

En el caso de la muestra de base Fe, el tamaño medio de partícula obtenido tras 5 horas de criomolienda es de $1\ \mu\text{m}$ y el tamaño de grano de $9.4\ \text{nm}$. En la muestra de base FeCo, el tamaño de partícula medio obtenido es menor, llegando a $0.7\ \mu\text{m}$, y el tamaño de grano es similar, $9.8\ \text{nm}$. De esta forma, con la criomolienda se obtiene un tamaño de partícula menor y una dispersión de tamaño más homogénea, sin que empeoren las propiedades magnéticas blandas que presentan este tipo de materiales. En la Fig. 5.35. se representa el ciclo de histéresis de ambas muestras medido a temperatura ambiente y con un campo máximo aplicado de $2\ \text{T}$.

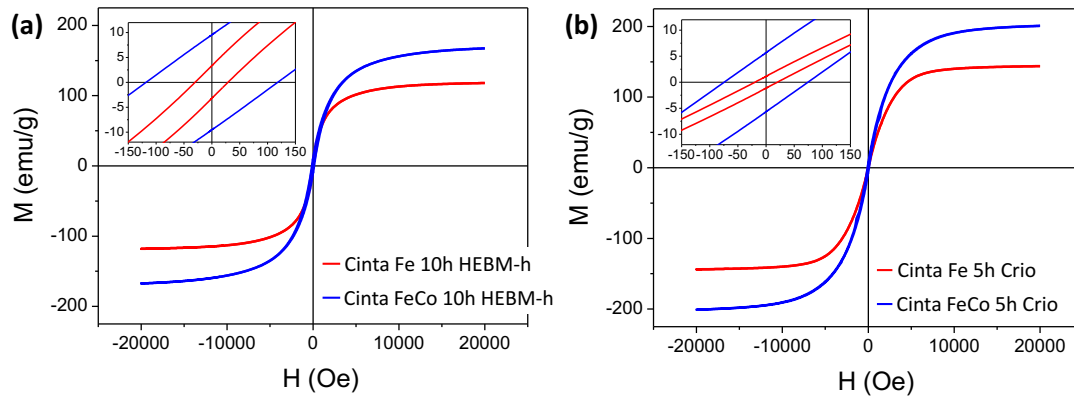


Fig. 5.35. Ciclos de histéresis a 300 K de cinta de ambas aleaciones molidas por vía húmeda durante 10 h en a) y criomolidas durante 5 horas en b).

En la Tabla 5.7. se recogen los valores del tamaño de partícula promedio, (D), tamaño de cristal (d), coercitividad (H_c), imanación de saturación (M_s) y de remanencia (M_r), que presentan estos polvos magnéticos de cinta obtenidos mediante ambos tipos de molienda.

Tabla 5.7. Características del polvo molido de cinta nanocristalina

<i>Muestra</i>	<i>H_c</i> (Oe)	<i>M_s</i> (emu/g)	<i>M_r</i> (emu/g)	<i>d</i> (μm)	<i>d_{promedio}</i> (μm)	<i>D</i> (nm)
<i>Cinta Fe-10h HEBM-h</i>	30	118	3.3	0.3-30	5	13
<i>Cinta FeCo-10h HEBM-h</i>	119	167	9.5	0.3-20	4	15

Las muestras molidas por vía húmeda presentan valores de imanación inferiores a las muestras preparadas mediante criomolienda, esto se debe principalmente a la presencia de restos de surfactante en la muestra. También se observa que el campo coercitivo de estas muestras es mayor al de la criomolidas, debido a que el tamaño de cristal de las muestras obtenidas por HEBM-h es mayor [44].

A continuación, se procedió a mezclar un 95% en peso de ferrita $SrFe_{12}O_{19}$ con un 5% en peso de polvo nanocrystalino de cinta de $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$, obtenido tras 10 h de HEBM-h, seguido de un secado del *Composite* a 473 K durante 1 h en atmósfera de argón. Las condiciones de la molienda del *Composite* fueron las mismas que en el apartado anterior. En la Fig. 5.36. se muestra una comparativa de los ciclos de histéresis de estos *Composites* y del polvo de ferrita.

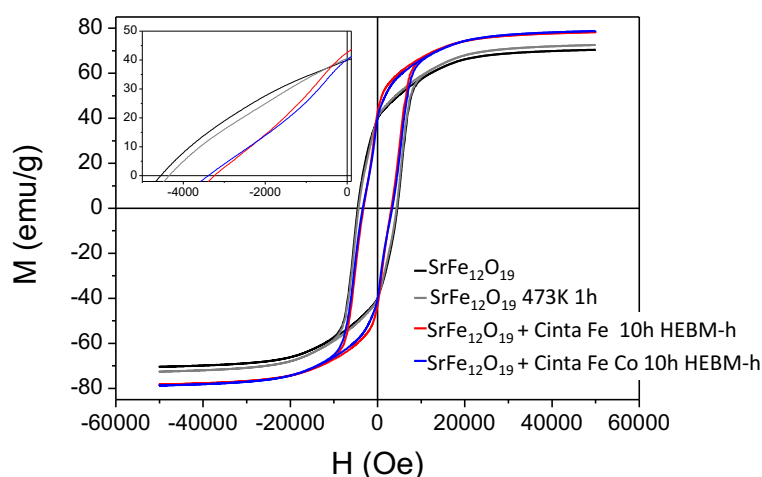


Fig. 5.36. Ciclos de histéresis a 300K de *Composites* obtenidos con polvo de cinta obtenido tras 10h de HEBM-h.

La curva de desimancación de las mezclas presenta dos saltos, correspondiente a la inversión de la fase blanda y dura de forma independiente. El desacoplamiento entre ambas fases no impide que el valor de imanación de remanencia aumente respecto del valor de la ferrita inicial.

La Tabla 5.8. recoge los valores reales de coercitividad intrínseca (H_c), imanación de saturación (M_s), de remanencia (M_r), imanación reducida de remanencia (M_r/M_s), así como los productos máximos de energía (BH_{max}), que presenta la $SrFe_{12}O_{19}$ en su estado inicial, los valores obtenidos al moler 1 h y tratar térmicamente el polvo de $SrFe_{12}O_{19}$ a 473 K, junto con los valores de los *Composites* obtenidos. Los valores se expresan considerando un factor desimanador de 1/3.

Tabla 5.8. Propiedades magnéticas de $SrFe_{12}O_{19}$ y *Composites* obtenidos con polvo de cinta obtenido mediante molienda por vía húmeda.

<i>Muestra</i>	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	M_r/M_s	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)
$SrFe_{12}O_{19}$	4548	70.42	42.53	0.60	11.5
$SrFe_{12}O_{19}$ Molido 1h-473K 1h	4345	72.57	43.28	0.60	11.7
$SrFe_{12}O_{19}$ +5% Cinta Fe 10h HEBM-h	3238	78.28	50.41	0.64	13.1
$SrFe_{12}O_{19}$ +5% Cinta FeCo-10h HEBM-h	3393	78.78	46.44	0.59	11.9

Se observa cómo los valores obtenidos en estas muestras son inferiores a los obtenidos para *Composites* con cinta criomolida. El producto máximo de energía en las mezclas con fase blanda de mayor tamaño es de 13 kJ/m³, sólo un 14% superior al de la ferrita. En el caso de la mezcla realizada con la cinta de base Fe, la remanencia reducida es superior a la ferrita, con un valor de 0.64. Sin embargo, en el caso de la mezcla realizada con cinta FeCo, este valor es inferior, siendo 0.59.

A partir de estos resultados, se puede concluir que la interacción entre las fases dura y blanda se ve afectada por el tamaño de la fase blanda, lo que impide que por debajo de un cierto tamaño el valor de la imanación de remanencia decaiga.

5.3.4.2. Influencia de la naturaleza nanocrystalina de la fase blanda en el *Composite*.

Una vez analizado el efecto del tamaño de partícula de la fase blanda, se plantea la duda de si también es necesario emplear como fase blanda polvos blandos nanocrystalinos, que posean longitudes de canje superiores a los tipos de blandos que se suelen emplear para el desarrollo de imanes permanentes híbridos [9,34,45,46].

Nos propusimos entonces, producir un *Composite* de $SrFe_{12}O_{19}$ con polvo metálico de la aleación $Fe_{65}Co_{35}$ obtenido tras 12 h de molienda mecánica de bolas. El tamaño de partícula de la fase blanda empleada está comprendido entre 0.5 y 100 µm, con un valor promedio de 8 µm, y el tamaño de cristal que presenta es aproximadamente 100 nm [47]. En cuanto a las propiedades magnéticas del polvo de FeCo metálico, posee un campo coercitivo de 45 Oe, una imanación de remanencia de 3 emu/g y una imanación de saturación de 237 emu/g.

A continuación, se muestran en la Fig. 5.37. una comparativa de la microestructura que presenta el polvo blando de cinta $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ criomolido 5 h y el polvo de $Fe_{65}Co_{35}$ obtenido tras 12 h

de molienda. Se presentan dos histogramas que recogen la dispersión del tamaño de partícula en a) y c) y las imágenes obtenidas mediante SEM de las muestras en b) y d). Las imágenes y datos del polvo de $Fe_{65}Co_{35}$ han sido extraídos del trabajo realizado por Sirvent *et al.* [47].

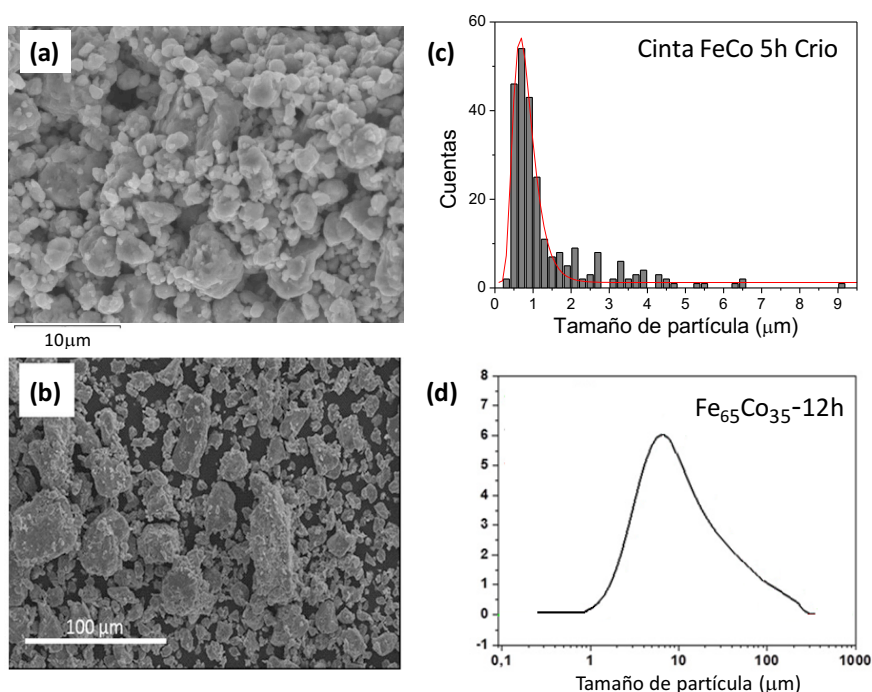


Fig. 5.37. Histogramas e imágenes obtenidas mediante SEM en a) y c) del polvo de cinta nanocristalizada de $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ obtenido e tras 5 h de criomolienda y en b) y d) del polvo de $Fe_{65}Co_{35}$ obtenido tras 12 h de molienda [47].

A continuación, se procede a mezclar un 95% en peso de ferrita $SrFe_{12}O_{19}$ con un 5% en peso de polvo de $Fe_{65}Co_{35}$ obtenido tras 12 h de molienda, seguido de un secado del *Composite* a 473 K durante 1 h en atmósfera de argón. Las condiciones de la molienda del *Composite* empleadas fueron las mismas que en el apartado anterior. En la Fig. 5.38. se presentan los ciclos de histéresis medidos a temperatura ambiente y con un campo máximo aplicado de 5 T de los *Composite* obtenidos con polvo de $Fe_{65}Co_{35}$ obtenido tras 12 h de molienda y la ferrita.

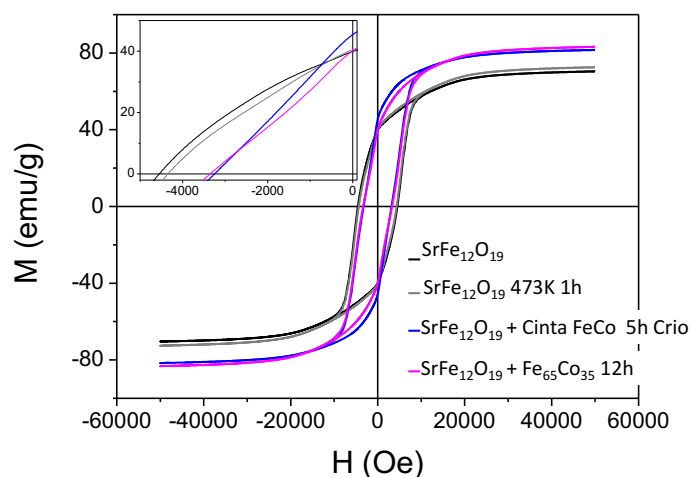


Fig. 5.38. Ciclos de histéresis a 300 K de *Composites* producidos con polvo de cinta obtenido tras 5 h de criomolienda y con polvo de $Fe_{65}Co_{35}$ obtenido tras 12 h de molienda.

Al mezclar la ferrita con polvo de $Fe_{65}Co_{35}$, los valores de imanación de saturación son superiores, sin embargo, la curva de desimanación que presentan estas mezclas muestra un desacoplamiento más significativo que en el caso de los *Composites* obtenidos con cinta criomolidada. Esto provoca que el valor de la imanación de remanencia no aumente de forma tan significativa.

La Tabla 5.9. recoge los valores reales de coercitividad intrínseca (H_c), imanación de saturación (M_s), de remanencia (M_r), e imanación reducida de remanencia (M_r/M_s), así como los productos máximos de energía (BH_{max}) que presenta la $SrFe_{12}O_{19}$ en su estado inicial, los valores obtenidos al moler 1h y tratar térmicamente el polvo de $SrFe_{12}O_{19}$ a 473 K y los valores de los *Composites* obtenidos. Los valores se expresan considerando un factor desimanador de 1/3.

Tabla 5.9. Propiedades magnéticas de $SrFe_{12}O_{19}$ y *Composite* obtenido con polvo blando de $Fe_{65}Co_{35}$.

<i>Muestra</i>	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	M_r/M_s	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)
$SrFe_{12}O_{19}$	4548	70.42	42.53	0.60	11.5
$SrFe_{12}O_{19}$ Molido 1h-473K 1h	4345	72.57	43.28	0.60	11.7
$SrFe_{12}O_{19}+5\% Fe_{65}Co_{35}-12h$	3354	83.21	45.97	0.55	12.0

A pesar de observar un aumento del 8% de la imanación de remanencia en los *Composites* obtenidos con polvo metálico de $Fe_{65}Co_{35}$, si se compara con el valor de la ferrita, el desacoplamiento entre las fases conlleva que el valor de la remanencia reducida sea inferior a la del polvo de ferrita. Estos factores provocan que el aumento del producto máximo de energía sea sólo del 4.4%.

Por tanto, el desacoplamiento entre las fases presentes en los *Composites* aumenta si se emplea polvo de cinta con tamaño de partícula superior, o fases magnéticas blandas no nanocristalinas, impidiendo que la fase dura sujete la inversión de la fase blanda. Por ello se observa un leve aumento de la imanación de remanencia y, por tanto, el aumento del producto máximo de energía que presentan no es significativo. Esto indica que existe una microestructura determinada, que favorece la resistencia frente a la desimanación en estos *Composites* con fases de tamaño micrométrico desacopladas.

5.4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

5.4.1. Consideraciones particulares.

Se ha obtenido un material híbrido sin tierras raras, formado por partículas cerámicas de ferrita magnéticamente dura y partículas metálicas magnéticamente blandas, que puede ser empleado como imán permanente sin tierras raras. De manera particular, se han obtenido *Composites* de ferrita de $SrFe_{12}O_{19}$ con polvo de cinta nanocristalina que presentan un aumento del producto de energía del 30% respecto del valor de ferritas comerciales.

Se ha comprobado la influencia del método de molienda en las propiedades magnéticas de compuestos de base ferrita y polvo de cinta nanocristalina. Se concluye que el empleo de técnicas de aleado muy energéticas, como son la molienda por vía seca o la criomolienda, empeora las propiedades magnéticas de los *Composites* debido a la pérdida de intensidad cristalina de las muestras y a la descomposición en óxidos secundarios de la ferrita. La intensidad de las tensiones inducidas mediante la molienda, deforma la red cristalina que modifica la distribución de los cationes metálicos Fe^{3+} en un entorno desordenado de $SrFe_{12}O_{19}$ lo que provoca una disminución de las propiedades magnéticas de la ferrita. La aparición de estos óxidos, provoca la degradación de las propiedades magnéticas de los *Composites* al realizar mezclas con fases metálicas, debido a los enlaces de los cationes metálicos de la fase blanda con los óxidos.

Se ha desarrollado un método de obtención de *Composites* híbridos de base ferrita y polvo metálico blando, a partir de molienda mecánica de bolas de alta energía por vía húmeda, siendo posible aumentar la densidad de energía de estos materiales frente al valor de ferritas comerciales. Se han evaluado las propiedades magnéticas que presentan los *Composites* en función del tiempo de molienda y de la temperatura de secado empleados.

Se ha analizado cómo la creación de una película de surfactante alrededor de las superficies metálicas protege al material frente a los impactos. Esto favorece además el comportamiento magnético de los *Composites*, de este modo, se establece una interacción electrostática (enlace de tipo iónico) de los extremos polares del surfactante (ion carboxilato) con los cationes (principalmente Fe^{3+}) de la fase dura y de la fase metálica blanda. Esto provoca la particular disposición de las plaquetas hexagonales alrededor de los granos de la fase blanda. Lo que permite una interacción, de largo alcance entre los granos, debida al campo dipolar creado por la fase dura.

Este tipo de enlaces permite la interacción de largo alcance entre los granos debida al campo dipolar creado por la fase dura; se obtiene así un aumento del valor de la imanación de remanencia en los *Composites*, que lleva asociado un aumento de la densidad de energía magnética de estos imanes permanentes.

Se ha observado que el aumento de la remanencia también está limitado por dos aspectos, como son el tamaño de partícula y la naturaleza nanocristalina de la fase magnéticamente blanda empleadas en las mezclas, existiendo un tamaño crítico por encima del cual se inhibe la interacción entre los granos blandos y duros a través del campo dipolar. Se concluye que el carácter nanocristalino de la fase blanda es determinante a la hora de obtener un aumento del producto máximo de energía, como consecuencia del buen comportamiento que presentan frente a campos desimanadores.

A continuación, en la Tabla 5.10., se recogen los resultados de los *Composites* con un BH_{max} superior al de la ferrita, siendo obtenidos mediante molienda mecánica de bolas de alta energía por vía húmeda.

Tabla 5.10. Propiedades magnéticas de ferrita $SrFe_{12}O_{19}$ y *Composites* obtenidos.

<i>Muestra</i>	H_c (Oe)	M (emu/g)	M_r (emu/g)	M_r/M_s	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)
$SrFe_{12}O_{19}$	4548	70.42	42.53	0.60	11.5
$SrFe_{12}O_{19}$ Molido 1h-473K1h	4345	72.57	43.28	0.60	11.7
$SrFe_{12}O_{19}$ +5% Cinta Fe-5h Crio	3324	80.74	52.11	0.64	14.9
$SrFe_{12}O_{19}$ +5% Cinta FeCo-5h Crio	3251	81.60	52.03	0.64	15.0
$SrFe_{12}O_{19}$ +5% Cinta Fe-10h HEBM-h	3238	78.28	50.41	0.64	13.1
$SrFe_{12}O_{19}$ +5% Cinta FeCo-10h HEBM-h	3393	78.78	46.44	0.59	11.9
$SrFe_{12}O_{19}$ +5% $Fe_{65}Co_{35}$ -12h	3354	83.21	45.97	0.55	12.0

5.4.2. Consideraciones generales.

Las aplicaciones de los materiales obtenidos se centran en el desarrollo de motores, actuadores y generadores que contienen imanes permanentes. Estos materiales ofrecen la posibilidad de sustituir imanes permanentes basados en tierras raras de baja gama, (BH_{max} entre 10 y 30 kJ/m³), por materiales sin tierras raras. En particular, estos materiales tendrían aplicación en motores eléctricos de bicicletas y motocicletas [48].

Las ventajas de los *Composites* obtenidos son las siguientes:

- La densidad de energía es mayor que la de las ferritas comerciales actuales, lo que permite que, una vez compactados, compitan con imanes basados en tierras raras de baja energía (con productos de energía anisótropos comprendidos entre 40 y 100 kJ/m³).
- El precio de estos *Composites* se ha estimado en cerca de 5 euros/kg, mientras que el precio promedio de los imanes basados en tierras raras del mercado es cercano a 100 euros/kg.
- La resistencia a la corrosión de los *micro-Composites* obtenidos es superior a la de los imanes permanentes basados en aleaciones metálicas que contienen tierras raras.

- El tamaño de partícula de las muestras es micrométrico, en contraste con las actuales investigaciones y patentes existentes centradas en materiales de tamaño nanométrico, lo cual facilita su integración en líneas de producción a coste razonable.
- El posible proceso de escalado es sencillo y abordable por los equipamientos industriales empleados, favoreciendo así su industrialización.
- La presencia de surfactante en los *Composites* favorece la distribución de las partículas de fase magnética dura y blanda -tanto en las intercaras de fase dura-dura como fase dura-blanda- de forma que aumenta la densidad de energía magnética. Además, el surfactante al recubrir la superficie de las partículas actúa como protector frente a la degradación atmosférica, evitando posibles procesos de oxidación.

5.5. REFERENCIAS.

-
- [1] Informe “Critical Raw Materials” de la UE, Mayo 2014.
 - [2] U.S. Department of Energy, Critical Materials Strategy (Washington, DC: U.S. Department of Energy, 2011), http://energy.gov/sites/prod/files/DOE_CMS2011_FINAL_Full.pdf.
 - [3] Coey, J.M.D., (2012). “Permanent magnets: Plugging the gap” *Scr. Mater.* 67(6), 524-529.
 - [4] Lewis, L.H., Jiménez-Villacorta, F., (2013). “Perspectives on permanent magnetic materials for energy conversion and power generation.” *Metall. Mat. Trans. A* 44, 2-20.
 - [5] Gutfleisch, O., Willard, M.A., Brück, E., Chen, C.H., Sankar, S.G., Ping Liu, J. (2011). “Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient.” *Adv Mater.* 23, 821-842.
 - [6] Kneller, E.F. and Hawig, R. (1991). “The Exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets” *IEEE Trans. on Magnetism* 27, 3588-3600.
 - [7] Arcas, J., Hernando, A., Barandiarán, J.M., Prados, C., Vázquez, M., Marín, P., Neuwiler, A., (1998). “Soft to hard magnetic anisotropy in nanostructured magnets.” *Phys. Rev. B.* 58, 5193-5196.
 - [8] Herzer, G. (1990) “Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets.” *IEEE Trans. on Magnetism* 26, 1397-1402.
 - [9] Hadjipanayis, G. (1999). “Nanophase hard magnets.” *J. Magn. Magn. Mater.* 200, 373-391.
 - [10] Liu, F., Hou, Y., Gao, S. (2014). “Exchange-coupled nanocomposites: chemical synthesis, characterization and applications.” *Chem. Soc. Rev.*, 43, 8098-8113.
 - [11] Stoner, E.C., Wohlfarth, E.P. (1948). “A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys.” *Philos. Trans. Roy. Soc.* 240. 599-642.
 - [12] Schrefl, T., Fidler, J., Kronmüller, H. (1994). “Remanence and coercivity in isotropic nanocrystalline permanent magnets” *Phys. Rev. B* 49, 6100-6110.
 - [13] Manaf, A., Leonowicz, M., Davies, H.A., Buckley, R.A. (1991) “Effect of grain size and microstructure on magnetic properties of rapidly solidified Fe_{82.4}Nd_{13.1}B_{4.5} alloy.” *J. Appl. Phys.* 70, 6366-6368.
 - [14] Alonso, E., Sherman, A., M., Wallington, T., J., Everson, M., P., Field, F., R., Roth, R., Kirchain, R.E., (2012). “Evaluating rare earth element availability: a case with revolutionary demand from clean technologies.” *Environ. Sci. Technol.* 46, 3406-3414.
 - [15] Josef Stefan Institute (JSI), Liubiana, Eslovenia. <http://www.ijs.si/>
 - [16] Coey, J.M.D. (2010): “Magnetism and Magnetic Materials”. Cambridge University Press. Cambridge, United Kingdom.
 - [17] Yoshizawa, Y., Oguma, S., Yamauchi, K. (1988). “New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure” *J. Appl. Phys.* 64, 6044-6046.

-
- [18] McHenry, M. E., Willard, M.A., Laughlin, D.E. (1999) "Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets" *Prog. Mater. Sci.* 44, 291-434.
- [19] Sternitzke, M. (1997) "Review: Structural Ceramic Nanocomposites" *J. Eur. Ceram. Soc.* 17, 1061-1082.
- [20] Zhang, D.L. (2004) "Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling." *Prog. Mater. Sci.* 49, 537-560.
- [21] Venugopal, T., Murty, B.S. (2011). "Nanostructured materials by high energy ball milling", *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 19, 1-41.
- [22] Jin, Z., Tang, W., Zhang, J., Lin, H., Du, Y. (1998) "Magnetic properties of isotropic $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ fine particles prepared by mechanical alloying" *J. Magn. Magn. Mater.* 182, 231-237.
- [23] Ketov, S.V., Yagodki, T. D., Lebed, A.L., Chernopyatova, Y.V, Khlopkov, K. (2006) "Structure and magnetic properties of nanocrystalline $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ alloy produced by high-energy ball milling and annealing" *J. Magn. Magn. Mater.* 300, 479-481.
- [24] González, J.M., Montero, M.I., Rapaso, V., Hernando, A. (2000). "On the relationship between the hysteresis loop shift and the dipolar interactions in hard-soft nanocomposite samples" *J. Magn. Magn. Mater.* 221, 187-195.
- [25] Šepelák, V., Düvel, A., Wilkening, M. Becker, K-D., Heitjans, P. (2013) "Mechanochemical reactions and syntheses of oxides" *Chem. Soc. Rev.* 42, 7507-7520.
- [26] Wu, J.H., Ko, S.P., Liu, H.L., Kim, S., Ju, J.S., Kim, Y.K., (2007). "Sub 5 nm magnetite nanoparticles: synthesis, microstructure, and magnetic properties" *Mater. Lett.* 61, 3124-3129.
- [27] Stingaciu, M., Topole, M., McGuinness, P., Christensen, M. (2015). "Magnetic properties of ball-milled $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles consolidated by spark-plasma sintering." *Sci. Rep.* 5, 14112, 1-8.
- [28] Institute for Energy Technology (IFE).Kjeller, Noruega. <http://www.ife.no/en>.
- [29] Newbery, A. P., Suryanarayana, C., Christodoulou, J.A., Han, B.Q., Lavernia, E.J. (2007) "Mechanical alloying and severe plastic deformation". In *CRC Materials Processing Handbook*. (Groza, J.R., Shackelford, J.F., Lavernia, E.J., Powers, M.T., eds.) 13: 1-28. CRC Press LLC, Florida.
- [30] McCurrie, R.A. (1994) "Ferromagnetic materials structure and properties" University of Bradford, UK. Academic Press. San Diego, California, EEUU.
- [31] Pieper, M., Morel, A., Kools, F., (2002). "NMR analysis of La+Co doped M-type ferrites" *J. Magn. Magn. Mater.* 242, 1408-1410.
- [32] Lechevallier, L., Le Breton, J.M., Wang, J.F., Harris, I.R. (2004). "Structural analysis of hydrothermally synthesized $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ hexagonal ferrites" *J. Magn. Magn. Mater.* 269, 192-196.
- [33] Pullar, R.C. (2012) "Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics." *Prog. Mater. Sci.* 57, 1191-1334.
- [34] McCallum, R.W., Lewis, L.H., Skomski, R., Kramer, M.J., Anderson, I.E. (2014). "Practical aspects of modern and future permanent magnets." *Annu. Rev. Mater. Res.* 44, 451-77.

-
- [35] Šepelák, V., Myndyk, M., Witte, R., Röder, J., Menzel, D., Schuster, R.H., Hahn, H., Heitjans, P., Becker, K-D. (2014) “The mechanically induced structural disorder in barium hexaferrite, BaFe₁₂O₁₉, and its impact on magnetism” *Farad. Discuss.* 170, 121-135.
- [36] Crouse, C.A., Michel, E., Shen, Y., Knutson, S. J., Hardenstein, B. K., Spowart, J. E., Leontsev, S. O., Semiatin, S. L., Horwath, J., Turgut, Z., Lucas, M. S. (2012) “Effect of surfactant molecular weight on particle morphology of SmCo₅ prepared by high energy ball milling” *J. Appl. Phys.* 111, 07A724, 1-3.
- [37] Yang, J., Sargent, E.H., Kelley, S. O., Ying, J. Y. (2009) “A general phase-transfer protocol for metal ions and its application in nanocrystal synthesis” *Nat. Mater.* 8, 683-689.
- [38] Cui, B.Z., Marinescu, M., Liu, J. F. (2012). “Anisotropic NdFeB Submicron Flakes by Non-Surfactant-Assisted High Energy Ball Milling”. *IEEE Trans. on Magnetics* 48, 2800-2803.
- [39] Moya, C., Batlle, X., Labarta, A. (2015) “The effect of oleic acid on the synthesis of Fe_{3-x}O₄ nanoparticles over a wide size range” *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 27373-27379.
- [40] Kwon, S. G., Piao, Y., Park, J., Angappane, S., Jo, Y., Hwang, N-M., Park, J-G., Hyeon, T. (2007). “Kinetics of monodisperse iron oxide nanocrystal formation by “heating-up” process.” *J. Am. Chem. Soc.* 129, 12571-12584.
- [41] Pérez-Dieste, V., Castellini, O.M, Crain, J. N., Eriksson, M. A., Kirakosian, A., Lin, J.-L., McChesney, J. L., Himpsel, F. J., Black, C.T., Murray, C. B. (2003) “Thermal decomposition of surfactant coatings on Co and Ni nanocrystals.” *Appl. Phys. Lett.* 83, 5053-5055.
- [42] Center for Materials Crystallography (CMC). Aarhus, Dinamarca. <http://chem.au.dk/en/research/research-areas/inorganicchemistrymaterialschemistry/center-for-materials-crystallography-cmc/>
- [43] Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC). Madrid, España. <http://www.icv.csic.es/>.
- [44] Herzer, G. (2013) “Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials.” *Acta Mater.* 61. 718–734.
- [45] Goll, D., Sigle, W., Hadjipanayis, G.C. Kronmüller, H. (2001) “Nanocrystalline and Nanostructured High-Performance Permanent Magnets.” *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 674. 1-12.
- [46] Balamurugan, B., Sellmyer, D.J., Hadjipanayis, G.C., Skomski, R. (2012). “Prospects for nanoparticle-based permanent magnets.” *Scr. Mater.* 67, 542–547.
- [47] Sirvent, P. Berganza, E., Aragón, A.M., Bollero, A., Moure, A., García-Hernández, M., Marín, P., Fernández, J.F., Quesada, A. (2014). “Effective high-energy ball milling in air of Fe₆₅Co₃₅ alloys” *J. Appl. Phys.* 115, 17B505, 1-3.
- [48] Nanocrystalline Permanent Magnets Based on Hybrid Metal-Ferrites (Nanopyme) -EU project no. 310516- <http://nanopyme-project.eu/>.

Capítulo 6.

Análisis de las interacciones magnéticas en *Composites* de ferrita $SrFe_{12}O_{19}$ y polvo de cinta.

En este capítulo se recoge el estudio de la naturaleza de las interacciones presentes en los *microcomposites* mostrados en el capítulo anterior, que presentaban un aumento del producto de energía respecto del valor de la ferrita inicial. Con este estudio hemos analizado los procesos de la reversibilidad magnética que caracterizan a estos sistemas híbridos libres de tierras raras, lo que permite emplearlos como imanes permanentes.

6.1. INTRODUCCIÓN.

Los imanes tipo “*exchange-spring*” suelen estar formados por la combinación de nanopartículas magnéticas duras y blandas acopladas por canje a través de sus intercaras. Este tipo de sistemas se caracterizan por la gran reversibilidad frente a las interacciones magnéticas que presentan al aplicar y retirar un campo magnético. Denominándose “spring” por la similitud en su recuperación elástica tras serle aplicada una tensión mecánica de tracción.

La tendencia de estos sistemas a resistir la reversibilidad de la imanación a campos elevados produce productos de energía en los imanes permanentes muy elevados. En estos materiales se obtiene un comportamiento óptimo cuando la fase blanda mantiene el valor de su imanación bajo la influencia de un campo reversible antes de que se invierta la fase magnética dura. Así, ambas componentes se comportarán como una sola fase con una única reversibilidad magnética.

En los imanes nanoestructurados, el principal mecanismo para aumentar el producto máximo de energía es a través del acoplamiento por canje de las partículas que lo constituyen. El modelo de la microestructura ideal que debe presentar un imán tipo “*exchange-spring*” fue propuesto por Kneller y Hawig en 1990 [1]. En este modelo se indica que ambas fases magnéticas están acopladas por canje si el tamaño de grano de la fase blanda, es del orden del doble del grosor de la pared de dominios de la fase dura, $D_{max} \leq 2 \delta_B$. Skomski *et al* [2] realizaron luego una aproximación analítica para predecir el campo de nucleación y el producto de energía en imanes nanocompuestos con granos finos acoplados por canje y elevada coercitividad.

En este tipo de materiales híbridos se pretende preservar la elevada coercitividad aportada por la fase dura, impidiendo la nucleación de dominios reversibles o la formación de paredes de dominio que disminuyan su valor debido a la presencia de la fase blanda. Así pues, el comportamiento magnético de los imanes nanocompuestos viene determinado a partir de la longitud característica del duro, es decir, el grosor de la pared de dominios, δ_B^{duro} . Fischer *et al* [3] mostraron que M_r y H_c disminuyen a medida que el tamaño de grano aumenta y que las propiedades magnéticas se degradan si la microestructura no es homogénea. Por lo tanto, para poder obtener un acoplamiento magnético óptimo es muy importante desarrollar materiales nanoestructurados de manera uniforme, es decir, en los que los granos finos de la fase blanda se encuentren distribuidos de manera uniforme en el imán.

Si el proceso de inversión de la imanación no es suave, y el segundo cuadrante del ciclo de histéresis (curva de desimanación) no presenta un comportamiento como una fase única, no existe

entonces un buen acoplamiento por canje entre ambas fases magnéticas. De acuerdo con la teoría [1], el acoplamiento por canje mejora las propiedades magnéticas siempre que el tamaño de grano de la fase blanda no sea superior a $2\delta_B$. Por lo tanto, para obtener imanes permanentes isótropos, en los que exista un aumento de la remanencia, se debe controlar el tamaño crítico de la fase blanda y el porcentaje presente de la misma. Pero también debe considerarse el efecto de las interacciones dipolares en el comportamiento de la imanación de este tipo de materiales nanocompuestos; dado que en imanes formados por partículas de pequeño tamaño, o bajo contenido de fase blanda, la distribución de la imanación está determinada por el canje intergranular. Sin embargo, en el caso de muestras con tamaño de grano superior a la longitud de canje, la imanación de estos granos está controlada por las interacciones dipolares y rara vez se ven afectados por el canje intergranular [4].

Las propiedades magnéticas de materiales nanocompuestos de dos fases dependen principalmente de la distribución de las fases duras y blandas, del tamaño promedio de las fases individuales y de la forma de las partículas. Para imanes de dos fases, el tamaño pequeño de estas aumenta el valor de la remanencia y de la coercitividad [5]. Adicionalmente, las propiedades magnéticas de los imanes permanentes dependen de las interacciones de canje (interacciones de corto alcance entre los átomos vecinos a través de la frontera de grano) y dipolares (interacciones de largo alcance) que se producen entre los granos que los forman. Por ello, si se desea obtener imanes compuestos por una mezcla de una fase dura y una blanda, se deben tener en cuenta varios términos en cuanto al tipo de interacción que se establece entre ambas fases, como son:

- La energía de canje entre el duro y blando, que es la que predominante.
- La interacción entre fases blanda-blanda.
- La interacción entre fases dura-dura.

Las interacciones que se producen entre partículas en materiales magnéticos nanoestructurados juegan, pues, un papel muy importante en el comportamiento de estos sistemas frente a campos desimanadores. Por ejemplo, en el caso de las cintas nanocristalizadas parcialmente, el mecanismo rige su comportamiento magnético blando se debe al promedio de la anisotropía magnetocristalina de los granos acoplados por canje [6,7,8,9,10]. Sin embargo, cuando se habla de imanes nanocompuestos, el acoplamiento por canje entre la fase dura y blanda produce un aumento del producto máximo de energía [1,2]. Por ello, es importante estudiar en detalle la naturaleza de las interacciones magnéticas presentes en las intercaras de la hexaferrita y del polvo nanocristalino de cinta, que constituyen los *microcomposites* obtenidos en el capítulo anterior.

Para poder analizar la naturaleza de los procesos de interacción y de reversibilidad que se producen durante el proceso de imanación y desimanación de un material, debemos tener en cuenta que la mayoría de deducciones se han realizado a partir del modelo de Stoner-Wohlfarth [11]. Este modelo es únicamente válido para sistemas de partículas uniaxiales, no interactuantes y para medidas realizadas a 0 K. Por ello, el criterio general que se ha establecido para confirmar

que la fase dura y blanda están acopladas por canje en sistemas híbridos, presentando por ello un comportamiento tipo “*spring-magnet*”, es el siguiente [12]:

- i. La curva de desimánación del ciclo de histéresis del *Composite* debe presentar un comportamiento de una sola fase.
- ii. Debe cumplirse la relación del modelo de Stoner-Wohlfarth, $M_r/M_s > 0.5$.
- iii. Las curvas de retroceso de las muestras acopladas por canje deben presentar un elevado grado de reversibilidad para campos inferiores al valor del campo coercitivo, presentando valores de susceptibilidad elevados.
- iv. La relación entre la coercitividad remanente y la intrínseca (H_r/H_c) debe ser mayor a la unidad.

En el capítulo anterior se mostró el método de obtención de un *Composite* a partir de la combinación de la elevada anisotropía magnética de la fase dura, $SrFe_{12}O_{19}$, y la elevada imanación de saturación de una fase magnéticamente blanda como es el polvo de cinta nanocristalina. Observándose en los *Composites* un aumento del valor de la imanación de remanencia respecto de la ferrita de un 22%, que conllevó un aumento del producto máximo de energía de hasta un 30%. En estos *Composites* se cumple la relación del modelo de Stoner-Wohlfarth, $M_r/M_s > 0.5$ [11], lo que indica que aquellos materiales con un valor superior al teórico muestran un aumento en el valor de la remanencia debido a las interacciones intergranulares que tienen lugar. En el caso de las muestras presentadas se obtuvo un valor para el polvo de $SrFe_{12}O_{19}$ inicial de $M_r/M_s = 0.60$, aumentando este valor en el caso de los *Composites* hasta 0.64. A pesar de que la evaluación de M_r/M_s es conveniente, no aporta información específica acerca de la naturaleza de las inversiones magnéticas que existen en las fases que constituyen los *Composites*, además no indica tampoco la dependencia del acoplamiento entre las fases.

Por ello, en este capítulo inicialmente se muestra el estudio de las interacciones magnéticas presentes en los compuestos de polvo de ferrita de estroncio y polvo de cinta nanocristalina a partir de las curvas de remanencia y de retroceso realizadas. A continuación, se recoge el análisis de la influencia de otro tipo de fase blanda metálica en este tipo de medidas. En este estudio se han caracterizado en profundidad las interacciones presentes en este tipo de materiales híbridos evaluando tanto la influencia del tamaño de partícula de la fase blanda, como la influencia de la naturaleza de la fase blanda metálica.

6.2. DESCRIPCIÓN MUESTRAS SOMETIDAS A ESTUDIO.

En este capítulo primero se han analizado la naturaleza de las interacciones magnéticas y los procesos de reversibilidad de la imanación de los *Composites* producidos en el capítulo anterior que presentaban mejor producto BH_{max} , siendo estas las siguientes muestras:

- Polvo de $SrFe_{12}O_{19}$.

- *Composite* de ferrita con 5% en peso de polvo nanocristalino de cinta de $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ obtenido tras 5 horas de criomolienda.
- *Composite* de ferrita con un 5% en peso de polvo nanocristalino de cinta de $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ obtenido tras 5 horas de criomolienda.

A continuación, se muestra el análisis de la influencia del tamaño de la fase blanda y de la longitud de canje en este tipo de sistemas realizado, a partir del estudio de las siguientes muestras:

- *Composite* de ferrita con un 5% en peso de polvo nanocristalino de cinta de $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ obtenido tras 10 horas de molienda mecánica de alta energía por vía húmeda (HEBM-h).

Por último, se ha estudiado la influencia de la naturaleza nanocristalina de la fase blanda, sustituyéndola por una fase metálica de FeCo en su lugar.

- *Composite* de ferrita con un 5% en peso de polvo de $Fe_{65}Co_{35}$ obtenido tras 12h de molienda mecánica de bolas.

En todos los casos, los *Composites* se han obtenido mediante el mismo proceso descrito en el apartado 5.3.3.2. del capítulo anterior.

6.3. ANÁLISIS DE LAS INTERACCIONES MAGNÉTICAS EN *COMPOSITES* CON POLVO DE CINTA CRIOMOLIDO.

Para analizar los procesos de reversibilidad de la imanación que caracterizan a los imanes permanentes tipo “*spring*”, se han realizado las siguientes medidas:

- Curvas de remanencia isoterma y de desimanación (*IRM* y *DCD*); las cuales hacen posible analizar los procesos de imanación y desimanación a una temperatura determinada, con lo que puede compararse el campo de reversibilidad con el campo coercitivo intrínseco de cada muestra. Esto nos ha permitido analizar la evolución de la distribución del campo de inversión (*Switching Field Distribution, SFD*) a partir de las susceptibilidades irreversibles obtenidas de las curvas de remanencia.
- Gráficos Henkel; los cuales permiten estudiar la naturaleza de las interacciones magnéticas (de canje o magnetostáticas) entre las fases magnéticas que forman los imanes nanocompuestos, evaluando así el comportamiento en las intercaras.
- Curvas de retroceso; mediante este tipo de curvas podemos comprobar si existe un desacople magnético entre la fase dura y la blanda. Comprobando la recuperación de la imanación, a partir de los valores de remanencia de retroceso y de la susceptibilidad de las curvas obtenidos para sistemas compuestos.

6.3.1. Curvas de remanencia

El ciclo de histéresis de un material magnético es el resultado de los procesos reversibles e irreversibles que suceden en él. Sin embargo, las medidas de remanencia son una consecuencia de la irreversibilidad de los procesos de imanación de un material. Por ello, la medida de las curvas de remanencia es una herramienta útil para poder separar las contribuciones reversibles de las irreversibles que suceden. Estas medidas se denominan curvas de remanencia isoterma (*Isothermal Remanence Magnetization, IRM*) y curvas de remanencia de desimanación de corriente directa (*Direct Current Demagnetization Curves, DCD*).

Este tipo de medidas de la remanencia estática de un material, permite conocer los procesos de imanación irreversibles en el material a partir de la distribución de los campos de inversión. De esta forma se han obtenido los valores del campo de nucleación de los *Composites* a partir de las medidas de la remanencia isoterma y de la remanencia de desimanación en las muestras [13,14].

6.3.1.1. Curvas de remanencia isoterma y de desimanación.

Las curvas de remanencia isoterma (IRM) son el resultado de medir la imanación de remanencia, $M_r(H)$, una vez que se aplica un campo magnético, H , en una muestra que ha sido desimanada previamente; tomando valores desde 0 a un máximo de imanación de remanencia.

Por otro lado, en el caso de las curvas de remanencia de desimanación DC (DCD), partiendo del estado desimanado, primero se lleva a saturación la muestra, luego se aplica un campo negativo (H_j) y a continuación se recoge el valor del estado remanente una vez es anulado el campo, obteniendo el valor $M_{dj}(H)$. Este proceso se lleva a cabo de manera sucesiva hasta alcanzar la saturación en el sentido opuesto al inicial. Este tipo de medida permite obtener el valor del campo coercitivo remanente (H_r) que depende únicamente de la parte irreversible de los procesos de desimanación; en comparación con el campo coercitivo intrínseco (H_c) que depende de las variaciones reversible e irreversibles. En el caso de sistemas compuestos con un comportamiento magnético de una sola fase se cumple que la relación entre H_r/H_c será cercana a la unidad.

En este apartado se realizan medidas de imanación de remanencia y de desimanación a temperatura ambiente, con un campo máximo aplicado de 5 T. Se pueden así analizar los procesos reversibles e irreversibles que suceden en los *Composites* en los que se produce un aumento de la imanación de remanencia. Las muestras examinadas fueron las formadas por una mezcla de un 95% en peso de $SrFe_{12}O_{19}$ y un 5% en peso de polvo de cinta de aleación $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_{11}$ nanocristalina obtenido tras 5h de criomolienda. En la Fig. 6.1. se representan los valores de M_r en a) y de M_d en b) obtenidos en función de un campo máximo aplicado de 5 T y medido a 300 K.

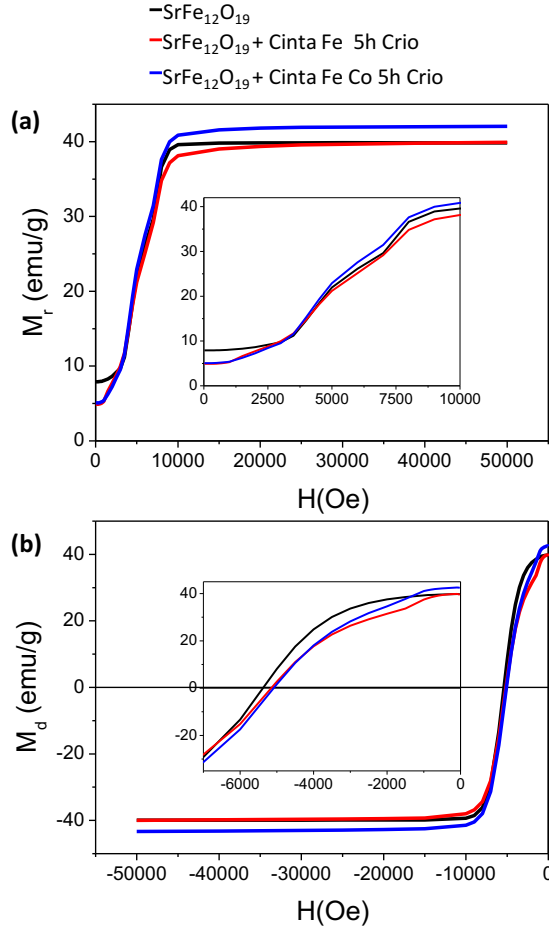


Fig. 6.1. Curvas *IRM* y *DCD* de la ferrita y dos *Composites*.

Las curvas de imanación obtenidas exhiben distintos saltos en todas las muestras. Esto se debe principalmente a que el polvo de $SrFe_{12}O_{19}$ está formado por partículas con un tamaño que excede a las partículas monodominio. La dispersión del tamaño de partícula de la ferrita está comprendida entre 0.2 y 2 μm , que excede el tamaño de las partículas monodominio, el cual estaría en torno a 714 nm. Por lo tanto, la dependencia de los saltos en la imanación al aplicar un campo magnético, proviene del movimiento de paredes dentro de los granos formados por multidominios. En el caso de las curvas de los *Composites*, se observa además un salto a bajo campo que coincide con el valor del campo de anisotropía de la fase blanda, ocurriendo aproximadamente a 1500 Oe en ambos *Composites*.

La imanación en un sistema se puede expresar en función de la componente reversible (M_{rev}) y la irreversible (M_{irrev}). Obteniendo así según la ec. [6.1.], que la imanación total del sistema es:

$$M_{Tot} = M_{rev}(H) + M_{irrev}(H) \quad [6.1.]$$

A partir de las curvas de los ciclos de histéresis puede obtenerse la variación total de la imanación (M_{Tot}), obteniéndose los procesos irreversibles de la imanación (M_{irrev}^d) a partir de las medidas de

remanencia de desimanación. Así pues, en la Fig. 6.2. se representan los valores de M_{Tot} , M_{irrev}^d experimentales y los valores de M_{rev} calculados, para el polvo de ferrita y dos *Composites*. Estos valores se muestran normalizados respecto de la imanación de remanencia máxima.

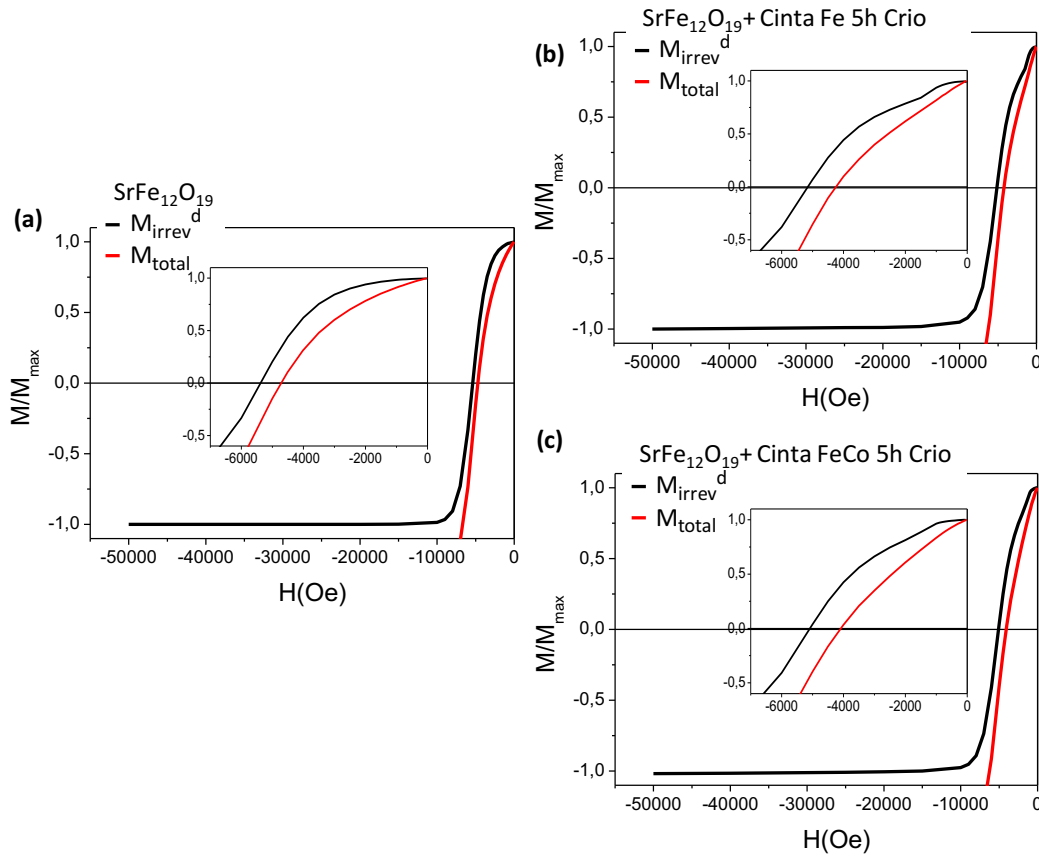


Fig.6.2. Evolución de M_{Tot} y M_{irrev}^d para la ferrita y dos *Composites*.

La curva de la imanación total describe en todos los casos una forma convexa suave, indicando que los procesos de desimanación ocurren de manera uniforme para ambas fases, sin que exista un salto pronunciado entre el proceso de inversión del blando y del duro. Pero debemos tener en cuenta, como se mostró en el apartado 5.34. del capítulo anterior, que al realizar la derivada de la imanación frente al campo aplicado sí se observan dos procesos diferenciados en la inversión del campo. En estudios previos de nanocompuestos basados en ferritas, [15,16,17], se observó la típica forma de “cintura de avispa” que sugiere el comportamiento de un material con dos fases magnéticas no acopladas. *Radmanesh, et al* [15] lo atribuyen a las interacciones por canje que suceden entre granos de fase dura-dura, lo que reduce el valor de la coercitividad intrínseca de las ferritas tipo SrM. En nuestro caso, el valor del campo coercitivo intrínseco obtenido para los compuestos disminuye respecto de la ferrita hasta en un 30%; pudiendo observarse un aumento de la coercitividad de remanencia respecto del campo coercitivo intrínseco. Esta diferencia aumenta en los *Composites*, debido a que la rotación reversible de la fase blanda se produce a campos no muy elevados como para que se revierta la fase magnéticamente dura.

En los *Composites* formados por una única fase, se debe cumplir que la relación entre la coercitividad de remanencia (H_r) y la coercitividad intrínseca del sistema (H_c) debe ser mayor que la unidad. En el caso de sistemas nanocompuestos se ha observado cómo un exceso de fase blanda produce la disminución del campo coercitivo intrínseco, mientras que en comportamientos tipo “*exchange-spring*”, con un elevado grado de reversibilidad, se obtiene un aumento de la coercitividad de remanencia. Por tanto, en sistemas compuestos por dos fases es de esperar que la razón H_r/H_c aumente [18,19].

En la Tabla 6.1. se recogen los datos de la imanación reducida de remanencia (M_r/M_s), el producto máximo de energía (BH_{max}) y la relación entre la coercitividad remanente y la intrínseca (H_r/H_c) de la ferrita y de dos *Composites*.

Tabla 6.1. Propiedades magnéticas de la ferrita y <i>Composites</i> óptimos			
Muestra	M_r/M_s	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)	H_r/H_c
<i>SrFe₁₂O₁₉ (UHE-10)</i>	0,60	11,5	1,14
<i>SrFe₁₂O₁₉+5% Cinta Fe-5h Crio</i>	0,64	14.9	1,21
<i>SrFe₁₂O₁₉+5% Cinta FeCo-5h Crio</i>	0,64	15.0	1,25

En todos los casos se cumple que la relación H_r/H_c es mayor que la unidad. Aumentando esta relación en el caso de los *Composites* respecto del valor de la ferrita, lo que nos indica el elevado grado de reversibilidad de estos sistemas.

6.3.1.2. Distribución de campos de inversión.

A partir del análisis de los procesos de imanación reversible estudiados en el apartado anterior, hemos visto que existe una distribución de los campos de nucleación críticos en los *Composites*, determinado por las dos fases que los forman. De manera que, al estudiar la dependencia de la remanencia con un campo aplicado, podemos obtener información de los procesos irreversibles de inversión de la imanación que ocurren en un sistema determinado. Se puede así calcular la distribución de los campos de inversión (*Switching Field Distribution, SFD*) a partir de las curvas experimentales de remanencia isoterma y de desimanación.

Kneller *et al.* [1], definieron la porción de imanación irreversible según la expresión recogida en la ec. 6.2.:

$$D(H) = \frac{M_r - M_d(H)}{2M_r} = \frac{-\Delta M_{\text{irrev}}(H)}{2M_r} \quad [6.2.]$$

Siendo $M_r(H)$ el valor de la imanación de remanencia y $M_d(H)$ la remanencia para un campo aplicado desimanador. De manera que podemos obtener la función de la distribución de los campos críticos (campo de nucleación, H_n) de la parte irreversible de la inversión de la imanación, a partir de la función definida en la ec 6.3. como:

$$f(H_n) = \frac{dD(H)}{dH} \quad [6.3.]$$

Analizando el pico de la curva de la derivada es posible, por tanto, identificar los campos a los que se nuclean los dominios invertidos. El cual, corresponde con el campo para el que la susceptibilidad irreversible de los procesos de desimanación muestra un máximo [1,13,14]. De igual manera que la coercitividad remanente, el campo de nucleación depende de la parte irreversible de los procesos de desimanación.

Mediante la representación de la derivada de la imanación de remanencia isoterma, $\left(\frac{dM_r(H)}{H}\right)$, junto con la derivada de la imanación de remanencia de desimanación, $\left(\frac{dM_d(H)}{H}\right)$, frente a un campo magnético aplicado, obtenemos la susceptibilidad de los procesos irreversibles, (χ_{irrev}). En la Fig. 6.4. se muestran las curvas obtenidas de las derivadas de $M_d(H)$ y $M_r(H)$ en función del campo aplicado, pudiendo compararse las curvas obtenidas en el caso de la ferrita y de dos *Composites*. La susceptibilidad se ha obtenido a partir de los valores de imanación normalizados respecto de la imanación de saturación.

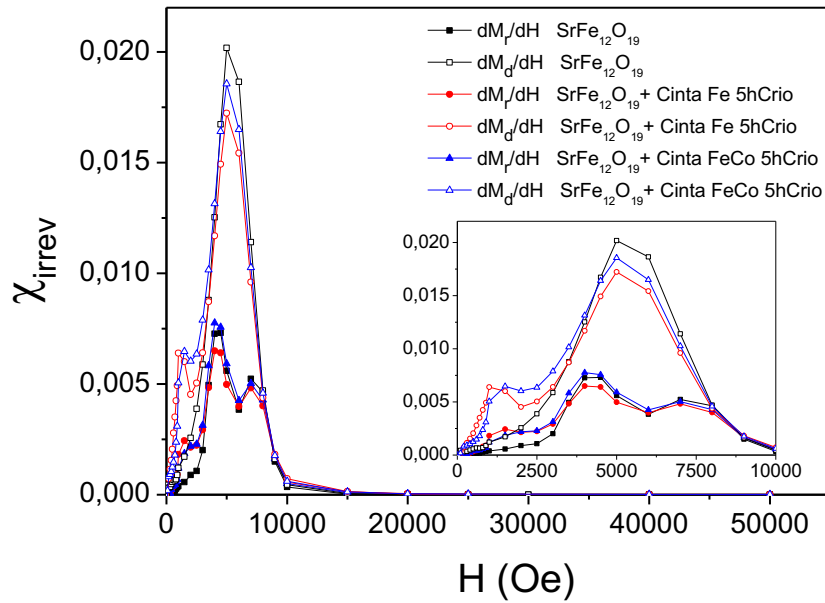


Fig. 6.4. Representación de las derivadas de $M_d(H)$ y $M_r(H)$ en función del campo aplicado obtenidas para las muestras de $SrFe_{12}O_{19}$ y dos *Composites*.

Si nos fijamos en la Fig.6.4, se observa que en la derivada de las curvas *DCD* para la ferrita, aparece un único pico intenso y estrecho a un campo cercano al coercitivo. Este es el campo crítico para el cual la mayoría de los dominios inversos se han nucleado, es decir, nos indica el campo de nucleación, con un valor $H_{n(ferrita)}=5000$ Oe, siendo el campo coercitivo de 4730 Oe. La existencia de este único pico muestra la interacción que existe entre los granos de fase dura, como un grano rota con el vecino de manera unisona. En los *Composites*, este pico es de menor intensidad; además a bajo campo, aparece un segundo pico que coincide con el campo de nucleación de las fases blandas, $H_{n(blando)}= 1500-2000$ Oe. La presencia de estos dos picos en los *Composites* indica que la imanación de las dos fases (dura y blanda) ocurre de manera independiente, estando por lo tanto desacopladas. De esta forma, los picos que se observan a alto campo se corresponden con el campo al que se produce la inversión de la fase dura, mientras que a bajo campo se observa la inversión de la fase blanda [20,21,22].

Por otro lado, al tratarse de muestras con un tamaño de partícula no uniforme, se observa que la derivada de las curvas *IRM*, posee varios picos tanto en la muestra de ferrita como en los *Composites*. Como se había comentado en las curvas de *IRM* esto es debido a la distribución no uniforme de los tamaños de partícula de ambas fases magnéticas, especialmente en el caso de la ferrita.

6.3.1.3. Curvas Henkel.

El modelo de Wohlfarth [23] establece que para que exista un ensamblaje de partículas monodominio no-interactuantes, se cumple la siguiente realización entre la imanación remanente, tras aplicar un campo H para una muestra desimanada térmicamente ($M_d(H)$), y la imanación remanente ($M_r(H)$), tras aplicar un campo reversible H , para una muestra previamente saturada, ec. [6.4.]:

$$M_d(H) = 1 - 2 \cdot M_r(H) \quad [6.4]$$

Los valores de imanación están normalizados a saturación ($M_r(\infty)$).

Esta igualdad establece que, si un determinado valor de campo aplicado H es capaz de orientar la imanación remanente nula al haberlo aplicado en sentido contrario a otro aplicado de saturación, ese mismo campo, aplicado tras el estado desimanado, dará lugar a una remanencia que será la mitad del valor de la imanación de saturación. De manera, que esta relación implica que los procesos de imanación o desimanación han de ser equivalentes. Dejando de ser cierta esta igualdad, si en el sistema existe algún tipo de interacción que favorezca el estado imanado o desimanado; pudiendo atribuirse cualquier desviación de esta ley a la interacción entre granos. Así pues, podemos medir dicha desviación de la ec [6.4] al definir el parámetro δM [24], que indica la presencia y el signo de las interacciones, ec [6.5]:

$$\delta M = M_d(H) - [1 - 2 \cdot M_r(H)] \quad [6.5]$$

En la Fig. 6.7.a. se muestra la representación de δM en función del campo magnético aplicado H , denominándose este tipo de representaciones como curvas de *Henkel* [**Error! Marcador no definido.**]. Las interacciones intergranulares en los imanes están relacionadas con el estado de imanación y de su microestructura (forma, tamaño, distribución de alineamiento y acoplamiento en la intercara de los granos). Debido a la complejidad de la microestructura de los materiales estudiados, resulta muy complicado calcular las interacciones intergranulares, por ello se adopta el análisis de las Curvas de Henkel para su estudio. Como señala el modelo de Wohlfarth, en un ensamblaje de partículas mono-dominio no interactuantes, $\delta M = 0$; pero existen dos situaciones diferentes cuando la desviación de la imanación de desimanación es positiva o negativa.

- Si $\delta M < 0$, es debido a que el valor de remanencia $M_d(H)$ obtenido experimentalmente es menor que el obtenido de forma teórica a través de la ec [6.5]. Esto indica que en el sistema dominan las interacciones desimanadoras, por lo que el proceso de desimanación es más eficaz. Este tipo de interacciones son de tipo magnetostático (dipolares).

- Si $\delta M > 0$, predominarán las interacciones imanadoras en el sistema, siendo por tanto el tipo de interacción por canje. Esto se debe a que el valor de remanencia, $M_r(H)$, obtenido experimentalmente, es mayor que el obtenido de forma teórica a través de la ec [6.5]. Este tipo de interacción cae de forma abrupta para valores negativos durante la reversibilidad, como resultado de la inversión de los granos acoplados por canje.

También es posible evaluar la desviación de estas curvas de la relación de Wohlfarth, si se representan las curvas de Henkel como la curva $m_d = \frac{M_d(H)}{M_r(\infty)}$ en función de $m_r = \frac{M_r(H)}{M_r(\infty)}$, obteniéndose la curva mostrada en la Fig. 6.5.b.

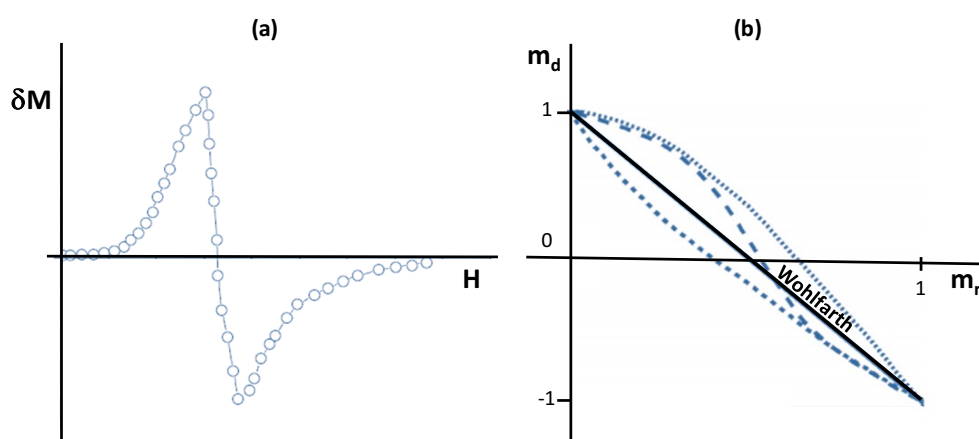


Fig. 6.5. Representación de las Curvas de Henkel.

Las curvas de remanencia mostradas en el apartado anterior nos han permitido obtener la distribución de los campos de inversión (*SFD*), pero también pueden servir para dar una visión de las interacciones entre partículas a través de las curvas de *Henkel*. Sin embargo, debemos tener en cuenta que existen algunas dudas acerca de la aplicabilidad de este tipo de análisis, puesto que las deducciones se han extraído considerando el modelo de *Stoner-Wohlfarth*, que es válido sólo a temperaturas del 0 K y para partículas uniaxiales no interactuantes. Algunos autores han puesto de manifiesto la necesidad de analizar diversas consideraciones adicionales, como plantearse la validez del modelo a temperaturas distintas de 0 K, o introduciendo distintos tipos de anisotropías (cúbicas en lugar de uniaxiales) [25], o incluso estableciendo la necesidad de considerar diversas apreciaciones teniendo en cuenta el modelo de Preisach, que permite simular sistemas interactuantes que se encuentran térmicamente relajados [26].

En la Fig. 6.6. se muestra la curva δM en función de un campo aplicado máximo de 5 T de la ferrita y dos *Composites* obtenidos.

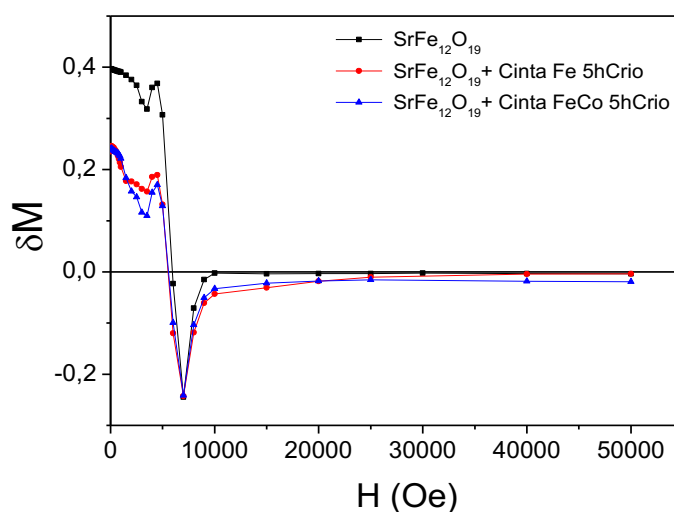


Fig. 6.6. Desviación de la desimación (δM) respecto de un campo magnético aplicado (H) para la ferrita y dos *Composites*.

En el caso de la ferrita, al ser un sistema compuesto por una única fase, la desviación de la imanación de desimación inicialmente es positiva, indicando que las interacciones intergranulares dominan debido al acoplamiento por canje antes de que la nucleación de los dominios invertidos tenga lugar. Y a medida que aumenta el campo de inversión, la δM disminuye de forma abrupta a valores negativos, debido a la cooperación de la inversión de los granos acoplados por canje.

En la parte positiva de la curva δM , se observa el acoplamiento entre granos duro-duro de $SrFe_{12}O_{19}$, debido a las interacciones de los iones de Fe^{3+} paralelos y antiparalelos al eje de anisotropía, los cuales se encuentran acoplados mediante interacciones de supercanje a través de iones O^{2-} , responsables del valor de la anisotropía que presenta este material. Además, la intensidad de este tipo de interacciones se ve favorecida por el hecho de que las plaquetas se amontonan unas encima de otras, debido a que el eje de anisotropía magnetocristalina permanece perpendicular a la superficie de las plaquetas hexagonales. Esto facilita el que, en el interior de estos apilamientos, la inversión individual de las plaquetas esté influenciada por el campo de interacción de cada vecino, siendo posible que se produzca de manera conjunta la inversión de los dominios de nucleación de todas las plaquetas.

En los *Composites* obtenidos, se observa inicialmente una desviación positiva en la curva $\delta M-H$, aunque de menor magnitud que el máximo de la ferrita. En el caso de la ferrita, el pico de δM es de 0,4; disminuyendo a 0,25 y 0,26 en el caso de las mezclas realizadas con cinta de base Fe o de base FeCo, respectivamente. La magnitud del máximo positivo nos indica la fuerza de la interacción entre los granos de las muestras, indicando que la fase dura previene la desimación de ambas fases antes de llegar a su campo de inversión. Por ello, la disminución de este máximo en los *Composites*, nos indica la reducción de las interacciones de corto alcance entre los granos

duro-duro debido a la presencia de la fase blanda, que aporta interacciones adicionales de tipo dipolar entre los granos duro-blando.

Una vez superado el campo de nucleación del *Composite*, las desviaciones de δM se vuelven negativas, obteniéndose un mínimo en la curva de valor muy similar al de la ferrita. Este hecho indica que, a pesar de poseer un sistema formado por granos no acoplados por canje, el campo dipolar creado por la fase dura es capaz de prevenir la desimanación del blando para campos bajos, impidiendo la inversión del sistema y la reducción del producto máximo de energía del sistema. Esto pone de manifiesto la importancia de las interacciones dipolares en sistemas compuestos tipo “*spring-magnet*”, y especialmente en sistemas compuestos por granos no acoplados de tamaño micrométrico [4,27].

Consideraciones sobre las Curvas Henkel obtenidas.

Si nos fijamos en las curvas Henkel de las muestras caracterizadas, destaca el comportamiento que presentan para valores de imanación nulos, y que conllevan a que las curvas δM no partan desde cero. Las medidas realizadas comienzan a partir del estado desimanado de las muestras, obtenido tras aplicar campos positivos y negativos que disminuyen su valor progresivamente desde 5 T. El campo aplicado, tanto en las medidas de *IRM* como *DCD*, aumenta progresivamente desde 20 Oe (-20 Oe) hasta 5 T (-5 T). El efecto de las técnicas de caracterización de las interacciones magnéticas sobre los resultados obtenidos en distintos sistemas, especialmente en hexaferritas, ha sido reportado previamente por distintos investigadores [28,29]. Para analizar si esto se debe a un error experimental se propuso repetir las medidas modificando el ritmo de desimanación y el tiempo de espera. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

Disminución del ritmo de desimanación.

Para estas medidas se aplica una velocidad de desimanación inferior a la empleada anteriormente, es decir, utilizando 25 Oe/s en lugar de 100 Oe/s; intentando asegurar que el sistema está completamente desimanado. Aunque el proceso de desimanación se realiza muy rápido puede no ser del todo efectivo, al ser sistemas magnéticos duros.

En la Fig. 6.7. se muestra una comparativa de las curvas Henkel obtenidas con ritmos de desimanación de 25 y 100 Oe/s para el polvo de ferrita.

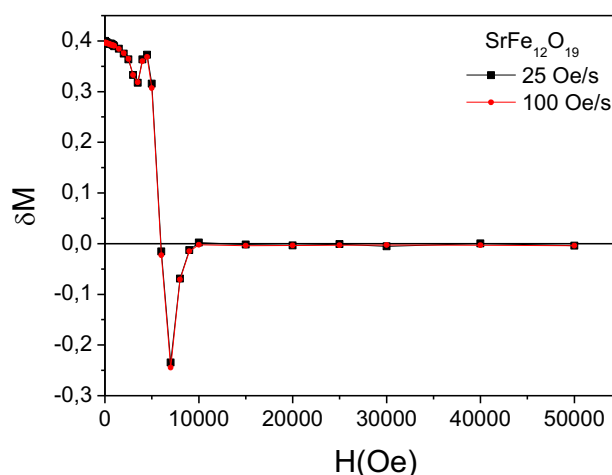


Fig. 6.7. Comparativa de las curvas Henkel de polvo de $SrFe_{12}O_{19}$ para distintos ritmos de desimanación empleados.

Como puede verse, se obtiene el mismo resultado al emplear ritmos diferentes de desimanación, observando cómo δM no parte desde cero independientemente de la disminución del ritmo de desimanación empleado.

Tiempos de espera superiores.

Este segundo método consistió en aumentar el tiempo de espera existente entre la aplicación del campo aplicado y la medida del valor de la imanación de remanencia, incrementándolo de 100 a 600 s.

En la Fig. 6.8. se muestra la dependencia de las curvas δM con el tiempo de espera antes de medir la imanación remanente. Se comparan los resultados obtenidos para distintos tiempos en el caso del polvo de ferrita y los *Composites* obtenidos con polvo de cinta criomolido.

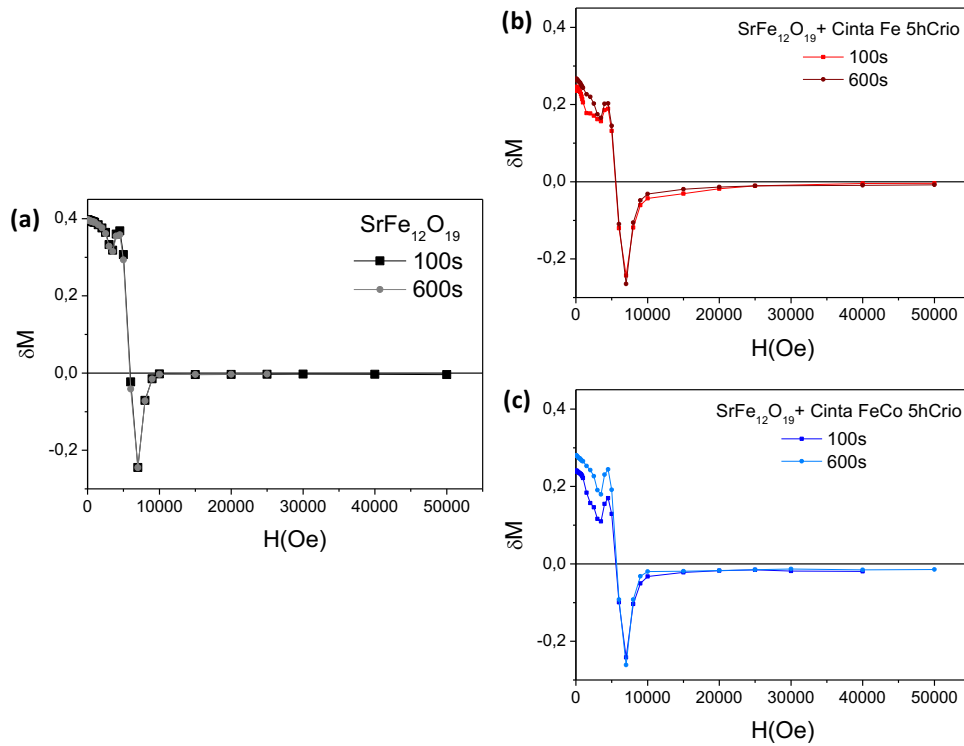


Fig. 6.8. Comparativa para distintos tiempos de espera de las curvas Henkel de $SrFe_{12}O_{19}$ en a), *Composite* con cinta Fe criomolida 5 h en b) y con cinta FeCo criomolida 5 h en c).

El comportamiento que presentan las curvas δM en el caso del polvo de $SrFe_{12}O_{19}$ es idéntico a pesar de haber aumentado el tiempo de espera. Sin embargo, en el caso de los *Composites*, el aumento del tiempo de espera afecta de manera positiva debido a que el número de granos orientados favorablemente con el campo aplicado será mayor, y por ello, el pico positivo y negativo que presenta la δM aumenta en ambos casos. Este efecto de la variación de la imanación en función del tiempo de espera ha sido reportado anteriormente en ferritas de Bario [30].

6.3.2. Curvas de retroceso de histéresis

Una vez que se ha podido estudiar el carácter de las interacciones que gobiernan el comportamiento magnético de los *microcomposite*, es posible analizar a partir de las curvas de retroceso la magnitud de la recuperación de la imanación, tras retirar el campo aplicado que caracteriza la elasticidad de sistemas tipo “spring magnets”.

La medida de las curvas de retroceso de histéresis (*Recoil Hysteresis Curves*), consiste en retirar y volver a aplicar un campo de desimanación a un material magnético, a medida que el campo desimanador aumenta de forma progresiva, como se muestra en la Fig. 6.9. De esta forma puede evaluarse la variación de imanación recuperable a medida que se retira el campo desimanador.

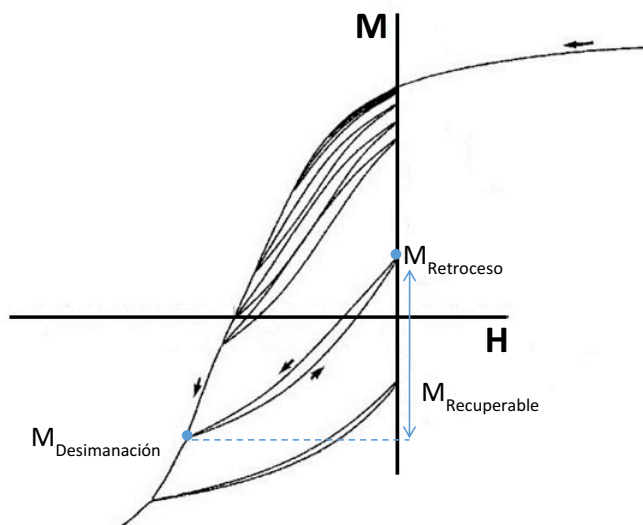


Fig. 6.9. Representación esquemática de curvas de retroceso de histéresis.

A partir del análisis de las curvas de retroceso de los *Composites* obtenidos, podemos observar el grado de reversibilidad del proceso de desimantación debido al acople entre la fase magnética dura y la blanda de un material compuesto. Este tipo de medida ha sido empleada de manera habitual para caracterizar imanes permanentes formados por *nanocomposites* acoplados por canje, dado que la reversibilidad del proceso de imanación es sensible a las condiciones de las intercarras [31,32, 33].

A continuación, en la Fig. 6.10., se muestran las curvas de retroceso medidas a temperatura ambiente y con un campo de desimantación máximo de 1T para las siguientes muestras: polvo de $SrFe_{12}O_{19}$ inicial y dos de los *Composites* obtenidos con polvo de cinta nanocristalina de las aleaciones $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ criomolido durante 5 h.

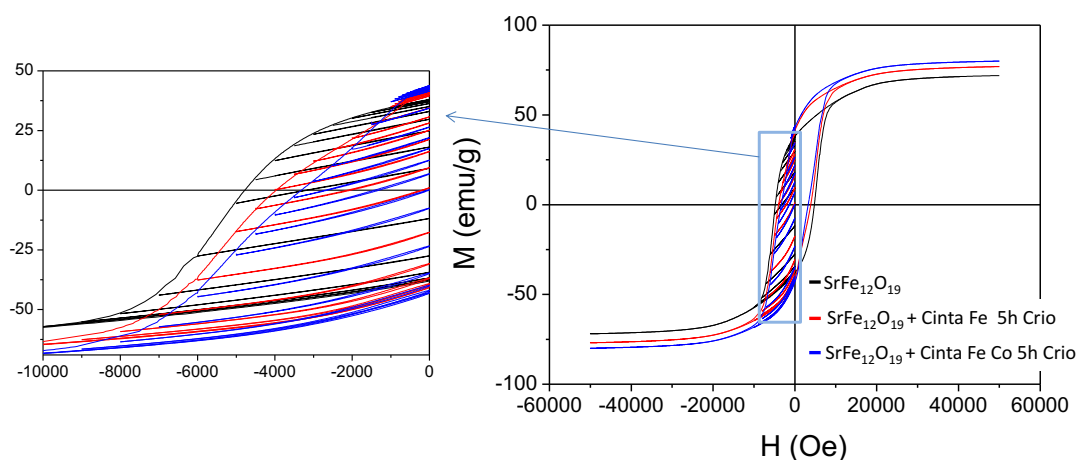


Fig. 6.10. Curvas de retroceso de ferrita $SrFe_{12}O_{19}$ y de dos *Composites*.

A partir del detalle de las curvas de retroceso mostrado, se observa que la pendiente de las curvas en los *Composites* es superior a la de la ferrita, obteniendo así un valor de la susceptibilidad de estas curvas más elevado. A partir de este valor, denominado susceptibilidad reversible de la curva de retroceso, χ_{rev} , es posible describir de manera cuantitativa el grado de acoplamiento por canje en materiales nanocompuestos. Este valor se obtiene a partir de la pendiente de cada curva de retroceso obtenida a medida que el campo magnético aplicado aumenta. Pudiendo expresarse el valor de la susceptibilidad reversible a partir de la derivada de la imanación de retroceso como $\chi_{rev} = \frac{dM}{dH}$ [22]. De manera que si los *Composites* presentan valores de susceptibilidad elevados indicará un acoplamiento más intenso y por tanto un comportamiento frente a la reversibilidad de la imanación más elevado. En la Fig. 6.11. se representa χ_{rev} en función del campo magnético de inversión aplicado para el polvo de $SrFe_{12}O_{19}$ inicial y dos de los *Composites* obtenidos con cinta de las aleaciones $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$.

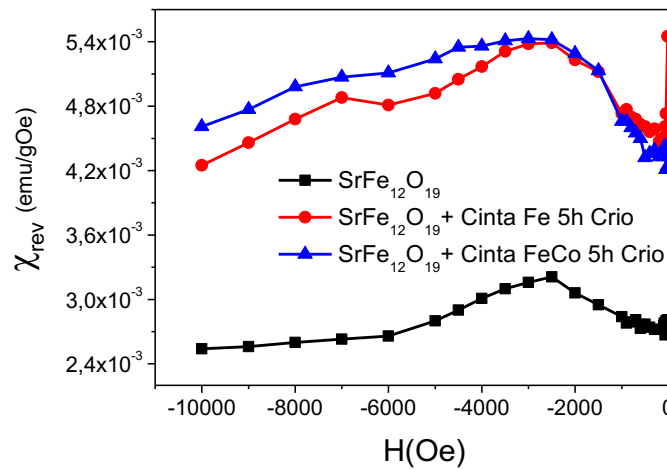


Fig. 6.11. Variación de χ_{rev} en función del campo magnético de inversión aplicado para el polvo de $SrFe_{12}O_{19}$ inicial y de dos *Composites*.

Si analizamos la susceptibilidad reversible de la curva de retroceso obtenemos un valor medio para la ferrita de $2.81 \cdot 10^{-3}$ emu/gOe, mientras que en el caso de los *Composites* es superior, llegando hasta $4.79 \cdot 10^{-3}$ y $4.78 \cdot 10^{-3}$ emu/gOe para el *Composite* obtenido con *cinta de base Fe* y con *cinta de base FeCo*, respectivamente. De manera que el aumento de la susceptibilidad de las curvas de retroceso de los *Composites* pone de manifiesto la recuperación de la imanación en estos sistemas a medida que se aplican campos inversos. Además, se observa en estas curvas que el máximo de χ_{rev} ocurre en la ferrita para un campo de inversión aplicado de 2500 Oe, de igual manera que el máximo del *Composite* con cinta de base Fe. En el caso del *Composite* con cinta de base FeCo este máximo ocurre para campos de 3000 Oe. Para los *Composites*, estos máximos ocurren a campos más elevados que el campo de nucleación de la fase blanda.

Por otro lado, a partir de un determinado valor de campo magnético aplicado, se observa una ligera apertura de las curvas de retroceso en el caso de los *Composites*. La apertura de las áreas

de retroceso suele asociarse principalmente al desacoplamiento entre la fase dura y blanda que forman el *Composite*. En la Fig. 6.12. se muestra un detalle de las curvas de retroceso para campos bajos de la ferrita en a) y de los *Composites* obtenidos con polvo de cinta nanocristalina en b) y c). Los valores de las curvas están normalizados respecto de M_{sat} .

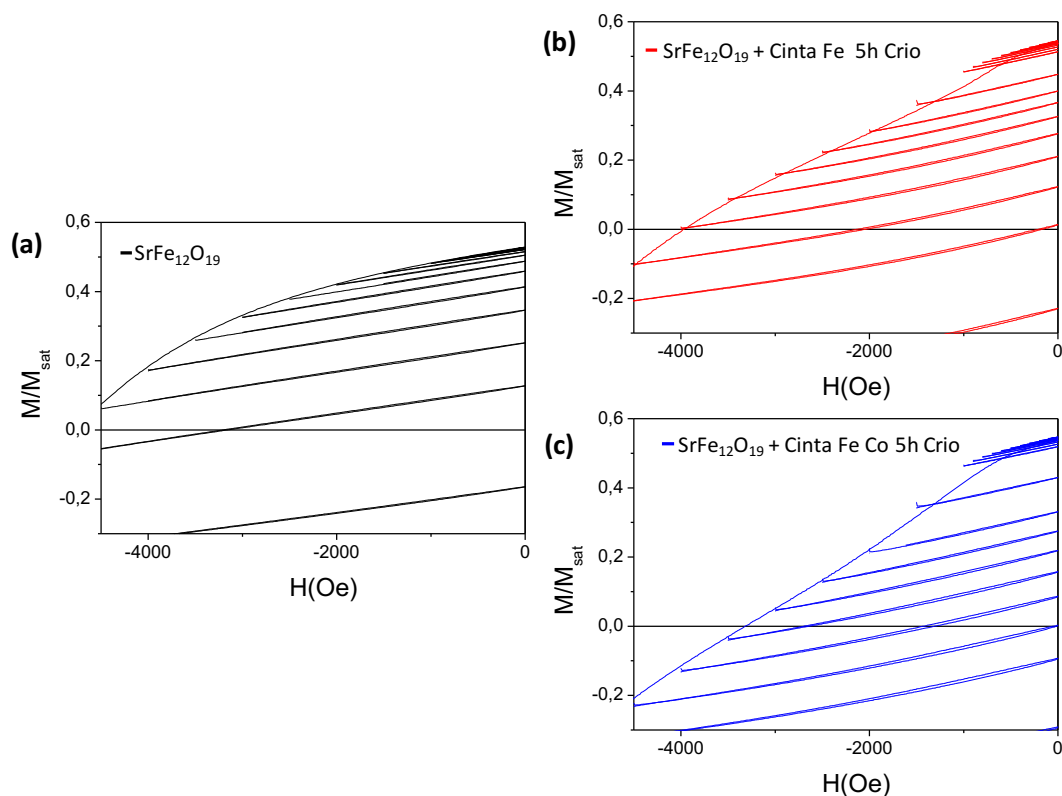


Fig. 6.12. Detalle de las curvas de retroceso de la ferrita en a) y de los *Composites* obtenidos con polvo de cinta nanocristalina en b) y c).

A partir del estudio del área encerrada entre las curvas de retroceso de materiales nanocompuestos es posible observar si existe o no alguna ruptura de la interacción entre las partículas que forman el material sometido a estudio. Si nos encontramos con la situación en la que las curvas de retroceso están abiertas, es decir, la curva de imanación y desimanación no se superponen, se puede interpretar como una señal de que la interacción de canje es incompleta. Esta apertura se manifiesta debido a un desacople en el volumen de la fase blanda. Pudiendo establecerse una correlación entre la apertura del área y la efectividad de la interacción de canje [34,35,36]. Además de la apertura observada en los *Composites*, puede observarse que las curvas de retroceso transcurren por encima de la curva de desimanación del ciclo de histéresis a campos inferiores a 2000 Oe, el campo de nucleación de la fase blanda. Esto pone de manifiesto el desacoplamiento entre la fase magnética blanda y dura, debido a la irreversibilidad de los procesos de imanación independientes de la fase dura y blanda que suceden durante este tipo de medidas. Sin embargo, dado que la dependencia de la variación de la imanación al aplicar un campo magnético con el tiempo [31], y también al hecho de que estos *Composites* en polvo están formados por partículas

de tamaños micrométrico, conviene estudiar la evolución de las curvas de retroceso de las fases blandas empleadas y así poder evaluar la recuperación de la imanación en estos procesos de manera independiente.

Para poder seguir la evolución de las curvas de retroceso en las fases blandas empleadas, tendremos en cuenta el valor de la imanación de remanencia de cada curva de retroceso, $M_{\text{Retroceso}}$. En la Fig. 6.13.a. se muestra la relación $M_{\text{Retroceso}}/M_r$ en función del campo magnético de inversión aplicado para el polvo de cinta nanocrystalina de $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ y en la Fig. 6.13.b. se representan las curvas de retroceso para el polvo de cinta nanocrystalino $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$, obtenido tras 5h de criomolienda.

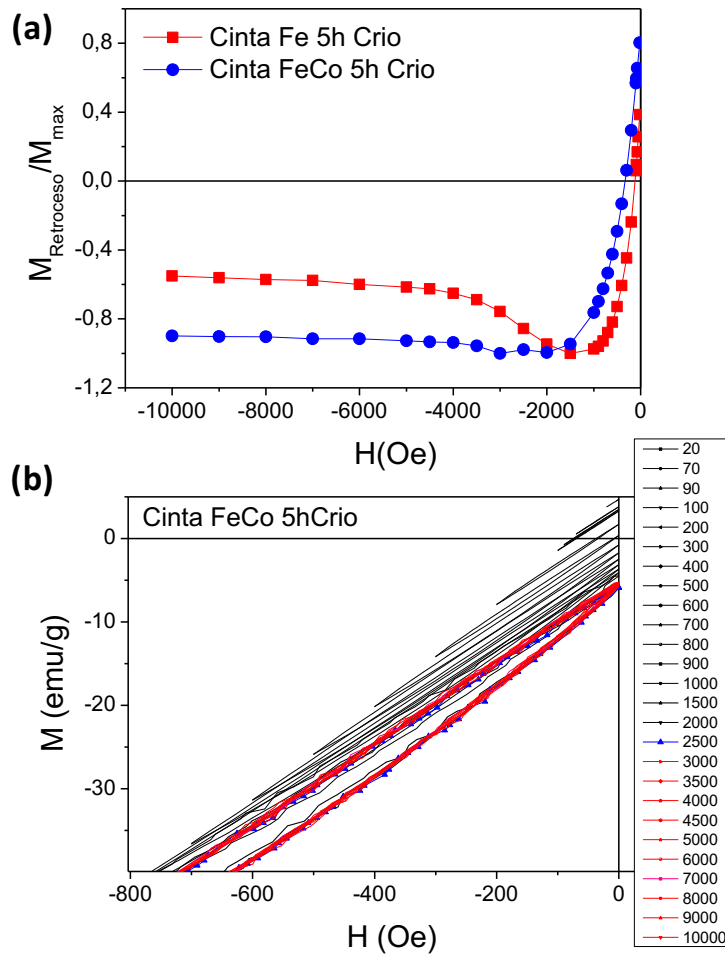


Fig. 6.13. Representación de la relación $M_{\text{Retroceso}}/M_r$ en función del campo magnético de inversión aplicado en a) y detalle de las curvas de retroceso de polvo de cinta nanocrystalina en b).

Si analizamos únicamente las curvas de retroceso de las fases magnéticas blandas empleadas (*polvo nanocrystalino de cinta criomolida 5h*), se observa que para campos de inversión inferiores a 2000 Oe, las curvas de desimanación y de retroceso van avanzando según M_r aumenta. Mientras

que para campos aplicados superiores al de nucleación de la fase blanda, 2000 Oe, el valor de $M_{\text{Retroceso}}$ obtenido es el mismo, las curvas de retroceso van y vuelven por el mismo camino. Por otro lado, a partir de este campo se observa una apertura de las curvas de retroceso, debido a la irreversibilidad de los procesos de imanación una vez superado el campo de nucleación.

Por lo tanto, podemos relacionar la apertura de las curvas de retroceso en los *Composites* con la rotación reversible de los granos de la fase blanda, que ocurre a campos no demasiado grandes como para invertir la imanación de la fase magnética dura, aunque esta apertura nos indica la falta de acoplamiento por canje entre la fase dura y blanda. Además, las curvas en los *Composites* para campos inferiores al de nucleación de la fase blanda están más cerradas, lo que nos indicaría que a bajo campo el comportamiento es prácticamente reversible en los *Composites*, a pesar de que ambas fases no están acopladas por canje.

Feutrill, E.H. *et al.* [21] propusieron el término “*imanación recuperada*”, puesto que la magnitud de la recuperación de la imanación una vez se retira el campo aplicado, es lo que caracteriza a la elasticidad de este tipo de sistemas tipo “*spring-magnets*”. A partir de la relación $M_{\text{Retroceso}}/M_r$, se puede analizar el proceso de recuperación de la imanación. En el caso de existir un perfecto acoplamiento de las fases en materiales magnéticos nanocrystalinos, se cumpliría que $M_{\text{Retroceso}}/M_r = 1$, indicando una perfecta recuperación de la imanación [37].

La relación $M_{\text{Retroceso}}/M_r$ nos sirve para seguir el proceso de re-imanación en materiales compuestos, es decir, comprobar si existe una perfecta recuperación de la imanación cuando este valor es cercano a la unidad. En la Fig. 6.14. se representa la relación $M_{\text{Retroceso}}/M_r$ en función del campo magnético de inversión aplicado para el polvo de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ inicial y dos de los *Composites* obtenidos con cinta de las aleaciones $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{16.5}\text{B}_6\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ y $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$.

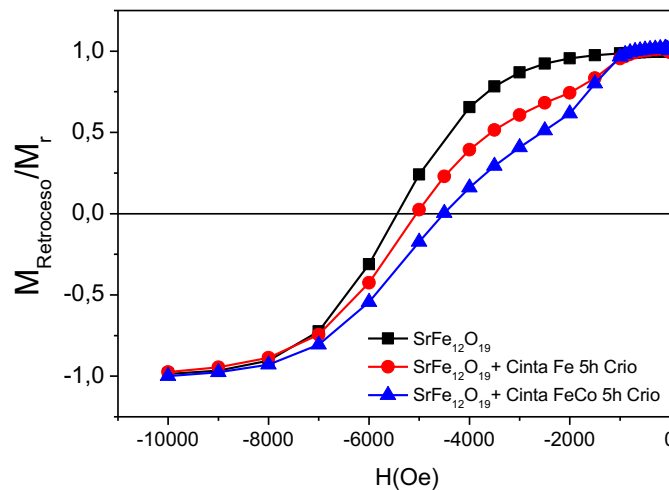


Fig. 6.14. Representación de la relación $M_{\text{Retroceso}}/M_r$ en función del campo magnético de inversión aplicado de ferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y dos *Composites*.

El valor del campo a partir del cual la relación $M_{\text{Retroceso}}/M_r$ empieza a decaer de manera muy pronunciada es debido a que una parte considerable de la imanación se está invirtiendo. En el caso de la $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ se observa como el decaimiento comienza a partir de 5000 Oe, pero en el caso de los *Composites* ocurre en dos partes. Una primera a bajo campo debido a la rotación de la fase blanda, y una segunda a campos más altos debido a la fase dura. Esto es debido a que ambas fases no están acopladas por canje. Sin embargo, la falta de interacciones a corto alcance no impide que el valor de $M_{\text{Retroceso}}/M_r$ sea cercano a 1 en esta primera etapa, indicando una perfecta recuperación de la imanación debido a que la reversibilidad de la fase blanda no ocurre a campos demasiado bajos como para invertir la fase dura.

Para obtener información sobre la estabilidad de la imanación frente a un campo magnético aplicado en sentido opuesto, podemos representar la relación $M_{\text{Recuperable}}/M_r$ en función del campo magnético de inversión. Siendo $M_{\text{Recuperable}}$ la diferencia entre distintos valores consecutivos de la imanación de remanencia de la curva de retroceso, es decir la diferencia entre el valor de la imanación de remanencia ($M_{\text{Retroceso}}$) y la de desimanación ($M_{\text{Desimanación}}$) para un campo de inversión determinado, por tanto:

$$M_{\text{Recuperable}}(H) = M_{\text{Retroceso}}(H) - M_{\text{Desimanación}}(H) \quad [7.6]$$

En la Fig. 6.15. se representa la estabilidad de la imanación en función del campo aplicado en sentido opuesto para la $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y dos *Composites*.

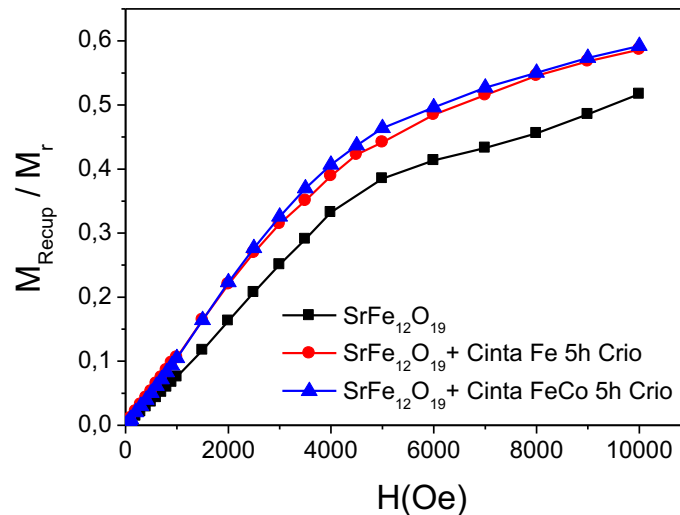


Fig. 6.15. Representación de la relación $M_{\text{Recuperable}}/M_r$ en función del campo magnético de inversión aplicado de ferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y dos *Composites*.

Puede observarse que la magnitud de la recuperación de los *Composites* es superior a la de la ferrita, indicando que la proporción de recuperación de la imanación para un determinado campo

de inversión es mayor. Se demuestra así que, a pesar de no estar acoplados por canje los granos de las fases dura y blanda, las curvas de retroceso de las muestras híbridas obtenidas presentan un elevado grado de reversibilidad para campos inferiores al valor del campo coercitivo.

El aumento del valor de la susceptibilidad en los Composites es debido a la presencia de la fase blanda de polvo de cinta nanocristalino. Siendo este aumento consecuencia de la rotación de la fase blanda para campos no muy grandes como para invertir la fase magnética dura.

6.4. ANÁLISIS DE LAS INTERACCIONES EN COMPOSITES OBTENIDOS CON OTRAS FASES FERROMAGNÉTICAS BLANDAS.

En este apartado se analiza la influencia del tipo de fase blanda en las interacciones magnéticas de los *Composites* obtenidos de hexaferrita. Por un lado, se evalúa la influencia de la relación entre el tamaño de partícula y la longitud de correlación de canje del polvo de cinta nanocristalina; y, por otro lado, la naturaleza de la fase blanda metálica a emplear en los *Composites*.

Para ello, se estudian los procesos irreversibles que suceden durante el proceso de imanación de estos sistemas y la naturaleza de las interacciones a partir de las medidas de las curvas de remanencia de las siguientes muestras:

- *Composite* formado por un 95% en peso de $SrFe_{12}O_{19}$ y un 5% en peso de polvo nanocristalino de cinta de $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$, obtenido tras 10 h de molienda mecánica de alta energía por vía húmeda (*Cinta Fe 10h HEBM-h*). Con este sistema se pretende evaluar la influencia de la relación entre el tamaño de partícula y la longitud de canje de la fase blanda en la reversibilidad de la imanación del sistema compuesto.
- *Composite* formado por un 95% en peso de $SrFe_{12}O_{19}$ y un 5% en peso de polvo de $Fe_{65}Co_{35}$, obtenido tras 12 h de molienda mecánica de bolas ($Fe_{65}Co_{35}$ 12h). Con este sistema se ha evaluado la influencia de la naturaleza cristalina de la fase blanda en estos sistemas compuestos.

El polvo de cinta nanocristalina obtenido tras 5 h de criomolienda posee una longitud de canje de 1.8 μm que es superior al tamaño promedio de partícula, 1 μm . De manera contraria, en el caso de la muestra obtenida tras 10 h de HEBM-h, el tamaño promedio, 5 μm , es superior a su longitud de canje, 690 nm. Igualmente, el polvo metálico de $Fe_{65}Co_{35}$ presenta tamaños promedios superiores a la longitud de canje.

En la Tabla 6.5. se presenta el tamaño de partícula (d), tamaño de cristal (D), radio crítico por debajo del cual una partícula magnética se comporta como monodominio (R_{SD}), longitud de correlación de canje (L_{ex}) y grosor de la pared de dominio (δ_B) del polvo de $SrFe_{12}O_{19}$ y de las fases blandas empleadas.

Tabla 6.5. Longitudes características de las fases magnéticas de los *Composites* obtenidos.

Muestra	d (μm)	d_{promedio} (μm)	D (nm)	K_1 (J/m^3)	A (J/m)	L_{ex} (nm)	δ_B (nm)
<i>SrFe₁₂O₁₉</i>	0.2-2	0.6	221.0	$3.6 \cdot 10^5$	$6.6 \cdot 10^{-12}$	4.4	14
<i>Cinta Fe-5h Crio</i>	0.5-10	1.0	9.4	$8.0 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^{-11}$	1800.0	5655
<i>Cinta Fe 10h HEBM-h</i>	0.3-30	5.0	13.0	$8.0 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^{-11}$	690.0	2168
<i>Fe₆₅Co₃₅ 12h</i>	0.5-100	8.0	100.0	$8.0 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^{-11}$	21.0	66

6.4.1. Curvas de remanencia

6.4.1.1. Curvas de remanencia isoterma y de desimanación.

Para estudiar las contribuciones reversibles e irreversibles de manera independiente en estos sistemas, se han realizado curvas de remanencia isoterma (*IRM*) y de desimanación (*DCD*) en las mismas condiciones que en el apartado anterior.

En el apartado 5.3.4 del capítulo anterior, se observó un aumento en el valor de la remanencia que produjo un aumento del producto de energía en estos compuestos, si se compara con el valor inicial de la ferrita, a pesar de tener curvas de desimanación que mostraban la inversión independiente de ambas fases de manera notable. Para ver el grado de reversibilidad de estos sistemas, evaluamos la relación entre el campo coercitivo intrínseco y el campo coercitivo remanente obtenido de la curva *DCD*. Recogiendo así en la Tabla 6.6. los datos de la imanación reducida de remanencia (M_r/M_s), el producto máximo de energía (BH_{max}) y la relación entre la coercitividad remanente y la intrínseca (H_r/H_c) de la ferrita y los *Composites* obtenidos con polvo de cinta obtenido tras 10 h de HEBM-h y de polvo de *Fe₆₅Co₃₅* obtenido tras 12h de molienda.

Tabla 6.6. Propiedades magnéticas de ferrita y *Composites* no óptimos

Muestra	M_r/M_s	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)	H_r/H_c
$SrFe_{12}O_{19}$	0,60	11,50	1,14
$SrFe_{12}O_{19}$ +5% <i>Cinta Fe 10h HEBM-h</i>	0.64	13.60	1.19
$SrFe_{12}O_{19}$ +5% $Fe_{65}Co_{35}$ 12h	0.55	12.00	1.15

A medida que los procesos de sistemas compuestos por dos fases acopladas por canje se vuelven más reversibles, se obtienen productos de energía superiores, siempre que el porcentaje de fase blanda empleado sea el adecuado. En la Fi. 6.16. se representa la evolución de la razón H_r/H_c y del producto de energía máximo de la ferrita de los *Composites* obtenidos con polvo de cinta criomolido, con polvo de cinta molido por vía húmeda y con polvo de $Fe_{65}Co_{35}$.

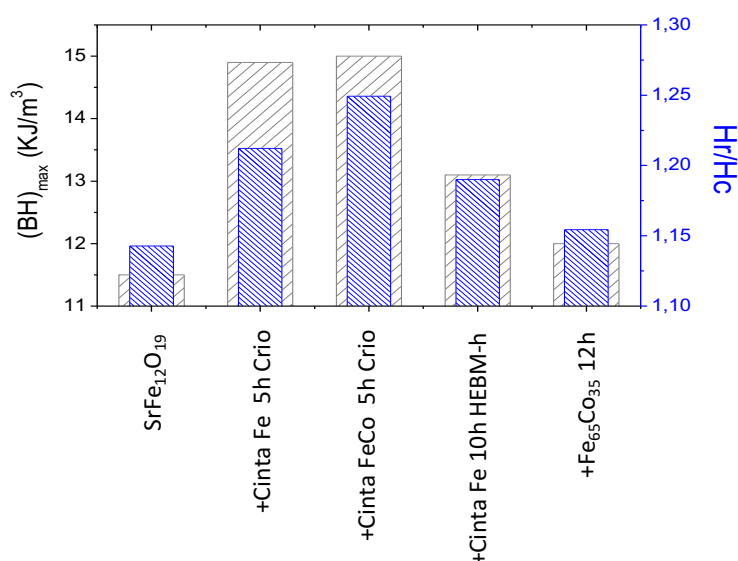


Fig. 6.16. Representación del producto de energía (gris) y la relación H_r/H_c (azul) de los *Composites* obtenidos.

En las mezclas obtenidas con polvo de cinta de tamaño superior (*Cinta Fe 10h HEBM-h*) y con polvo de naturaleza no nanocristalina ($Fe_{65}Co_{35}$ molido 12h), la relación entre el campo coercitivo intrínseco y remanente obtenido es inferior, obteniéndose un valor de 0.19 y 0.15 respectivamente. Esto indica que la irreversibilidad de los procesos de inversión de la imanación de estos sistemas es superior que en el caso de los *Composites* obtenidos con polvo de cinta criomolido, impidiendo que la fase dura sujete la inversión de la fase blanda, lo que conlleva una disminución de la

remanencia acompañada de valores de producto de energía inferiores. Existe entonces una relación directa entre el aumento de los procesos irreversibles, observado a través de la disminución de H_r/H_c , y del producto de energía.

6.4.1.2. Distribución de campos de inversión.

A continuación, hemos estudiado los procesos de imanación irreversibles en estas mezclas, a partir de la distribución de campos de anisotropía y de la distribución de campos de inversión (*Switching Field Distribution, SFD*).

En la Fig. 6.17. se muestran las curvas obtenidas de las derivadas de $M_d(H)$ y $M_r(H)$ en función del campo aplicado. Se representan los valores de la susceptibilidad de la ferrita, de los *Composites* óptimos obtenidos con polvo de cinta criomolida y los dos *Composites* analizados en este apartado, pudiendo compararse las curvas obtenidas en el caso de la ferrita y los *Composites* obtenidos. La susceptibilidad se ha obtenido a partir de los valores de imanación normalizados respecto de la imanación de saturación.

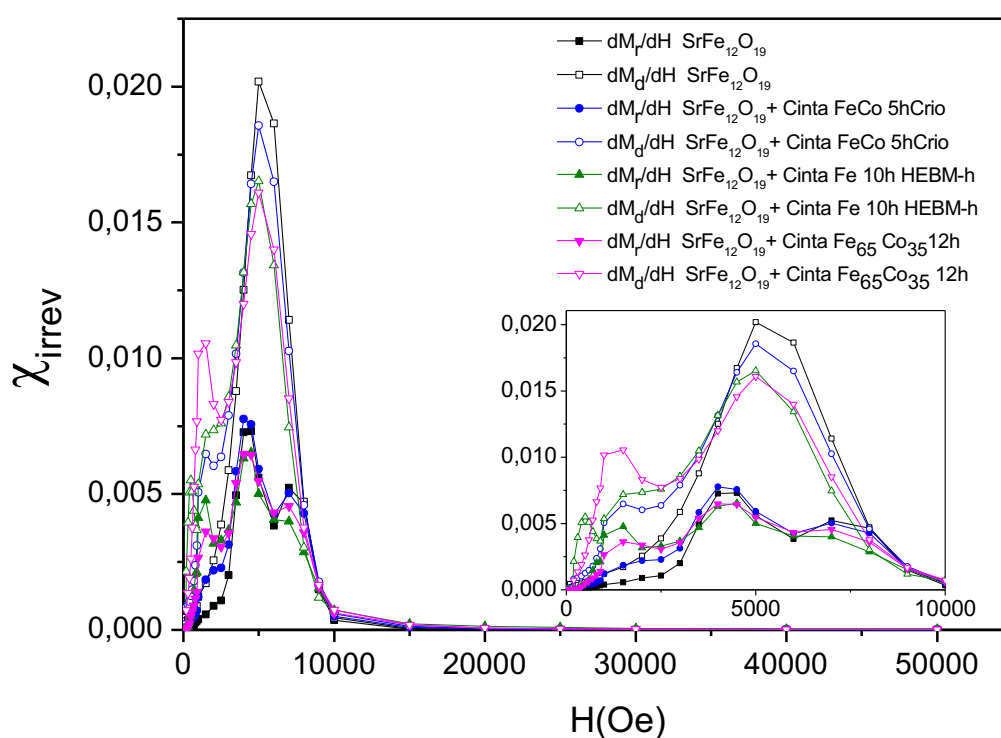


Fig. 6.17. Representación de las derivadas de $M_d(H)$ y $M_r(H)$ en función del campo aplicado de $SrFe_{12}O_{19}$ y varios *Composites*.

Igual que ocurre en los *Composites* obtenidos con polvo de cinta criomolido, en la aparecen dos picos en la derivada de las curvas *DCD*. Uno a bajo campo asociado con el campo de nucleación de la fase blanda y otro a campo más alto, que indica el campo de nucleación de la fase dura. El

pico más intenso, que es el debido a la inversión de la fase dura, sucede aproximadamente a 5000 Oe, aunque en estos *Composites* la susceptibilidad es inferior a los obtenidos con cinta criomolida. A bajo campo aparecen los campos de inversión de la fase blanda; en la muestra obtenida con polvo de cinta obtenido tras 10 h de HEBM-h aparecen dos picos a bajo campo, en torno a 475 y 15 Oe. En el caso de la mezcla obtenida con polvo de $Fe_{65}Co_{35}$, se observa un único pico que corresponde a un valor de aproximadamente 1443 Oe.

En cuanto a los picos que se observan en la derivada de las curvas *IRM*, se observan diversos picos por la dispersión de tamaños de la fase dura; aunque las fases mostradas en este apartado poseen una dispersión de tamaños mucho mayor al polvo de cinta criomolida. Estas muestras se encuentran entre 0.3 y 30 μm , en el caso de la muestra de cinta obtenida tras 10 h de HEBM-h, y entre 0.5 y 100 μm en el caso del polvo de $Fe_{65}Co_{35}$. La aparición de estos picos proviene del movimiento de paredes dentro de los granos formados por multidominios. Al poseer tamaños superiores al de monodominio, la imanación sucede a saltos que coinciden con la inversión del blando.

6.4.1.3. Curvas Henkel.

Una vez obtenida la distribución de los campos de inversión (*SFD*) en las muestras con tamaño de partícula superior o de naturaleza no nanocristalina, podemos analizar a partir de las curvas Henkel el tipo de interacciones que se producen en estos sistemas.

En la Fig. 6.18. se muestra la curva δM en función de un campo aplicado máximo de 5T de la ferrita y dos *Composites* obtenidos.

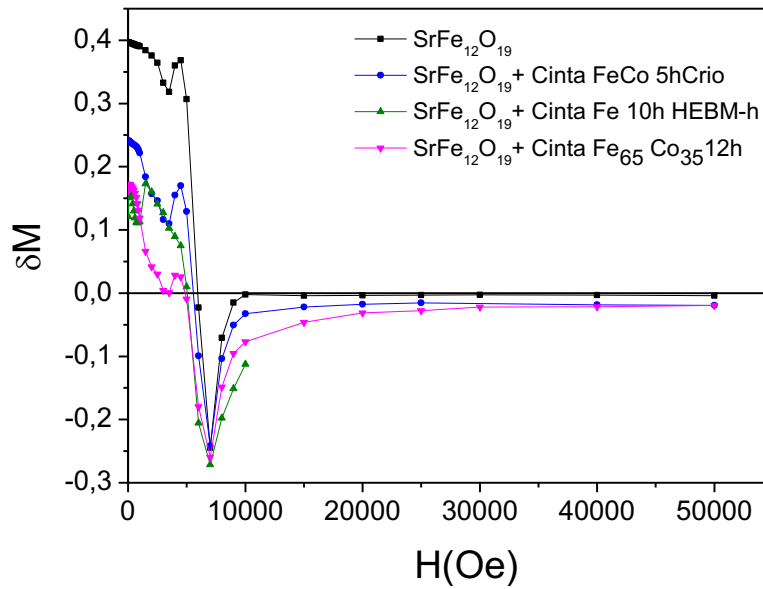


Fig. 6.18. Desviación de la desimanación (δM) respecto de un campo aplicado (H) para la ferrita y distintos *Composites*.

La desviación positiva en la curva $\delta M-H$ que se observa en la ferrita y en los *Composites* obtenidos con cinta criomolida, disminuye de forma muy notable en el caso de los *Composites* mostrados en este apartado. Tanto en el caso de la mezcla obtenida con *Cinta Fe 10h-HEBM-h*, como con el polvo de $Fe_{65}Co_{35}$ 12h, el máximo de δM tiene un valor de 0.17. Sin embargo, en el caso del polvo de $Fe_{65}Co_{35}$, la curva disminuye de una manera mucho más pronunciada para campos de inversión inferiores a como sucede en el caso de la mezcla con *Cinta Fe 10h-HEBM-h*. Esta disminución en la intensidad del máximo positivo nos indica la pérdida de la fuerza de la interacción de corto alcance entre los granos de ferrita, la cual impide la desimanación de ambas fases. En estos casos, como la fase dura no es capaz de sujetar la fase blanda, la inversión a una δM negativa ocurre para valores de campo inferiores y además se produce un aumento de los valores de δM negativos. Indicando esto que los procesos de desimanación vencen a los procesos imanadores.

Los sistemas estudiados en este apartado se caracterizan por presentar tamaños de partícula superiores a la longitud de correlación de canje de la fase blanda ($L_{ex} < d$). Al comparar el comportamiento de estos *Composites* con los obtenidos con polvo de cinta criomolida, en los que $L_{ex} \geq d$, se puede concluir que la relación entre la longitud de canje y el tamaño de partícula de la fase blanda, sumado al campo dipolar creado por la fase dura, tengan un papel fundamental en el comportamiento de estos sistemas frente a la desimanación, lo que hace posible obtener valores de hasta un 30% superior de BH_{max} .

6.5. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se ha analizado la naturaleza de las interacciones magnéticas de los *microcomposites* híbridos de $SrFe_{12}O_{19}$ y polvo metálico magnéticamente blando recogidos en el capítulo anterior. Con estos materiales se obtuvo un aumento del producto máximo de energía respecto de los valores de ferritas comerciales, gracias a la combinación de la elevada anisotropía magnetocristalina de la ferrita y la elevada imanación de la fase blanda metálica. Estos *Composites* presentan un comportamiento magnético como el de una sola fase frente a la desimanación, a pesar de estar ambas fases desacopladas. Además, el tamaño de grano de la fase blanda está muy por encima del valor crítico umbral establecido para que exista un acoplamiento por canje (de corto alcance) en las intercaras de ambas fases. Ya que, según la teoría [1], para que exista un comportamiento tipo “*exchange-spring*”, el tamaño de grano de la fase blanda a emplear con esta ferrita debería ser inferior a 27 nm, puesto que el grosor de la pared de dominio es 14 nm. Y, sin embargo, las muestras que presentan mejor comportamiento poseen un tamaño de partícula de la fase blanda comprendido entre 0.5 y 10 μm , estando comprendido el tamaño de las plaquetas de ferrita entre 0.2 y 2 μm . De manera que siendo obvio que los granos son lo suficientemente grandes como para mantener a las paredes de dominio, la inversión de la imanación ocurrirá gracias a la nucleación de las paredes de dominio seguida por una rápida inversión de la imanación en cada grano, y no por rotación coherente de la imanación.

Al no existir acoplamiento por canje entre las fases que forman los *Composites*, el aumento observado en el valor de la remanencia se debe principalmente a varios factores:

- La particular disposición de las plaquetas de ferrita distribuidas alrededor de los granos blandos con tamaño superior al crítico.
- El campo magnetostático creado por las plaquetas de ferrita hexagonal.
- La microestructura característica de la fase blanda formada por cintas nanocristalinas, con longitudes de correlación de canje superiores a las fases blandas empleadas de manera habitual en este tipo de *Composites* de tipo “*exchange-spring*”.

Es por tanto necesario analizar en profundidad el comportamiento reversible frente a la desimanación de estos *Composites* y la naturaleza de las interacciones que confieren el carácter magnético en estos sistemas. Para ello se ha llevado a cabo un estudio de los procesos reversibles e irreversibles de la imanación de forma independiente, a partir de las curvas de remanencia y de las curvas de retroceso de histéresis.

6.5.1. Consideraciones particulares

Las curvas de remanencia isoterma obtenidas tanto en el caso de la ferrita, como en el de los *Composites*, exhiben distintos saltos a medida que aumenta el campo aplicado. Esto se debe principalmente a que el tamaño de las partículas empleadas es superior al tamaño crítico necesario

para que su comportamiento fuera de tipo monodominio. Por tanto, la variación de la imanación observada resulta de la nucleación de las paredes dentro de los granos multidominio que forman las plaquetas hexagonales de ferrita y del blando empleado.

A partir del análisis del pico de la susceptibilidad irreversible, hemos podido comparar la distribución de campos de inversión de la ferrita y de los *Composites*. El desacoplamiento entre las fases que forman los *Composites* se manifiesta por la presencia de dos picos en las curvas de la desimanación, que corresponden a los campos de nucleación de la fase blanda (en torno a 1500 Oe) y de la fase dura, (en torno a 6000 Oe).

Por otro lado, dependiendo del valor positivo o negativo de la desviación de la remanencia de desimanación mostrada a partir de las curvas *Henkel*, se ha analizado la naturaleza de las interacciones que rigen el comportamiento de las muestras. A partir de la disminución del máximo de las curvas δM , observado en los *Composites* respecto del valor de la ferrita, se ha puesto de manifiesto la importancia de las interacciones dipolares de largo alcance en este tipo de compuestos con granos de tamaño micrométrico.

A pesar del desacople de las fases, se ha podido comprobar la “elasticidad” de la inversión de las fases en estos *Composites* a partir de las curvas de retroceso, obteniendo un valor de la susceptibilidad de retroceso superior en los *Composites*. Esto nos indica que la inversión de la fase blanda ocurre para campos no muy elevados, suficientes para invertir la fase magnéticamente dura, pero que mantienen la inversión de la fase blanda a través del campo magnetostático creado por la ferrita. Sin embargo, la ligera apertura observada en las curvas de retroceso de los *Composites* nos da cuenta de la falta de acoplamiento entre ambas fases magnéticas. Demostrando a partir del análisis de las curvas de retroceso de la fase blanda, que la apertura sucede a partir de campos superiores al de nucleación de la fase blanda.

A partir de los resultados obtenidos se muestra como las interacciones de largo alcance (de tipo magnetostático) y la particular disposición de las plaquetas de ferrita permiten obtener un aumento del BH_{max} en *Composites* con tamaños de partícula del orden de micras en los que ambas fases magnéticas están desacopladas. Pudiendo obtener materiales capaces de resistir la imanación reversible para campos elevados y opuestos a la dirección de la imanación.

Por último, se ha analizado la importancia del tamaño de partícula de la fase blanda en el aumento del valor de la remanencia en los *Composites*, especialmente para aquellas muestras en las que la longitud de canje es superior o igual al tamaño de partícula. También se ha analizado la importancia de la naturaleza nanocristalina de la fase blanda en el aumento de la remanencia, comparando los resultados obtenidos con *Composites* preparados con polvo metálico de aleación $Fe_{65}Co_{35}$ como fase blanda. Se ha obtenido que en ambos casos -tanto si se emplean tamaños de polvo de cinta superiores a la longitud de correlación de canje, como si se emplean polvos metálicos no nanocristalinos como fase blanda- aparecen procesos de reversibilidad heterogéneos en los *Composites* que producen un peor comportamiento frente a la desimanación en estos

sistemas. El desacople entre las fases de estas mezclas es mucho más significativo, debido a que el campo dipolar creado por las plaquetas no es capaz de sujetar la inversión de la fase blanda, poniendo de manifiesto la irreversibilidad de los procesos de imanación en estos sistemas.

En la Tabla 6.6. se muestran los valores de producto de energía, la imanación reducida de remanencia (M_r/M_s), la relación entre el campo coercitivo remanente e intrínseco (H_r/H_c) y el valor de la susceptibilidad de las curvas de retroceso (χ_{ret}) obtenidos para la ferrita y dos *Composites*. Estos valores se expresan considerando un factor desimanador de 1/3.

Tabla 6.6. Datos de las interacciones en la ferrita y los *Composites* estudiados.

Muestra	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)	M_r/M_s	H_r/H_c	δM	χ_{ret}
<i>SrFe₁₂O₁₉ (UHE10)</i>	11,50	0,60	1.14	0.40	$2.4 \cdot 10^{-4}$
<i>SrFe₁₂O₁₉+5% Cinta Fe-5h Crio</i>	14.90	0,65	1.21	0.24	$4.8 \cdot 10^{-4}$
<i>SrFe₁₂O₁₉+5% Cinta FeCo-5h Crio</i>	15.00	0,64	1.25	0.25	$4.7 \cdot 10^{-4}$
<i>SrFe₁₂O₁₉+5% Cinta Fe 10h HEBM-h</i>	13.60	0.64	1.19	0.17	--
<i>SrFe₁₂O₁₉+5% Fe₆₅Co₃₅ 12h</i>	12.00	0.55	1.15	0.17	--

6.5.2. Consideraciones generales.

Los *Composites* estudiados están formados por una particular disposición de plaquetas hexagonales de ferrita en las zonas colindantes con granos de fase magnética blanda (polvo de cinta nanocristalino), ambos de tamaño micrométrico. Estos agrupamientos se ven además favorecidos por la presencia del ácido oleico en la muestra, lo que conllevaba aumentos del producto máximo de energía del 30% respecto a la ferrita.

En sistemas nanométricos, la inversión de la imanación suele ocurrir a través de la rotación coherente de los momentos magnéticos, lo que implica un aumento de la coercitividad y por tanto, un aumento del valor de la anisotropía. Por ello suele emplearse este recurso como principal fuente de anisotropía en materiales nanoestructurados. Sin embargo, en el caso de granos de tamaño micrométrico, como el sometido a estudio, la inversión de la imanación se produce debido

a la nucleación de paredes de domino. En el caso de los *Composites* estudiados en capítulo 5 y 6 de esta tesis, debemos considerar además que la falta de acoplamiento observada entre las fases magnéticamente dura y blanda permite que los campos coercitivos no sean demasiado bajos, presentando esto *Composites* una anisotropía elevada y resultando, por tanto, difícil invertir su imanación para pequeños campos magnéticos aplicados.

El tipo de ferrita estudiado está formado por partículas con forma de plaquetas hexagonales, cuyo eje de fácil imanación está a lo largo del eje c, perpendicular a ellas. Esto se debe a la prevalencia de la anisotropía magnetocristalina frente a la anisotropía de forma, localizándose todos los momentos magnéticos de forma ordenada a lo largo del eje c. Este polvo se caracteriza por poseer un tamaño de grano de 200 nm, siendo además el valor de la constante de anisotropía magnetocristalina de $3.5 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$, la longitud de canje de 4.3 nm y el grosor de la pared de dominios de 14 nm.

Para la obtención de los *Composites*, se han empleado además dos tipos de fases magnéticamente blandas: i) polvo de cinta nanocristalina de las aleaciones $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ y $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ y ii) polvo metálico de $Fe_{65}Co_{35}$, ambos obtenidos por molienda mecánica. Así, el polvo de cinta posee una estructura de cristales orientados de manera aleatoria de α -FeSi BCC (o α -Co FCC), de aproximadamente 10 nm, embebidos en una matriz amorfa residual. Este tipo de aleaciones presentan una longitud de canje de 35 nm, una constante de anisotropía, de 8 kJ/m^3 y una dureza del canje de 10^{-11} J/m . Presentando así longitudes de correlación de canje del orden de micras. Por otro lado, el polvo metálico de $Fe_{65}Co_{35}$ está formado por granos con una estructura de tipo multidominios, una longitud de canje de 21 nm, una constante de anisotropía, de 8 kJ/m^3 y una dureza del canje de 10^{-11} J/m .

En la Tabla 6.7. se recogen los valores de coercitividad (H_c), imanación de saturación (M_s), tamaño de partícula promedio (D), tamaño de cristal (d) y longitud de correlación de canje (L_{ex}), que presentan las fases magnéticamente blandas empleadas en este capítulo.

Tabla 6.7. Características del polvo molido magnéticamente blando estudiados en este capítulo.

<i>Muestra</i>	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	d (μm)	$d_{promedio}$ (μm)	D (nm)	L_{ex} (nm)
<i>Cinta Fe 5h Crio</i>	19	144	0.5-10	1.0	9.4	1822
<i>Cinta Fe-10h HEBM-h</i>	30	118	0.3-30	5.0	13.0	711
<i>Fe65Co35-12h</i>	45	237	0.5-100	8.0	100.0	21

En la Fig. 6.19. se presenta la microestructura que caracteriza a las fases magnéticas blandas empleadas. Al considerar el tamaño de partícula (d) y la longitud de correlación de canje (L_{ex}) de cada una de ellas, se han podido describir los siguientes casos posibles: $L_{ex} \geq d$ en a), $L_{ex} < d$ en b) y $L_{ex} \ll d$ en c). De manera que el primer caso corresponde a granos nanocristalinos de la muestra *Cinta Fe 5h crio*, el segundo a granos nanocristalinos de *Cinta Fe 10h HEBM* -caracterizados ambos por una distribución de cristales de α -FeSi bcc en una matriz amorfa- y el tercer caso corresponde a granos metálicos de polvo de $Fe_{65}Co_{35}$ -12h formados por distintos dominios separados a través de paredes de inversión de la imanación.

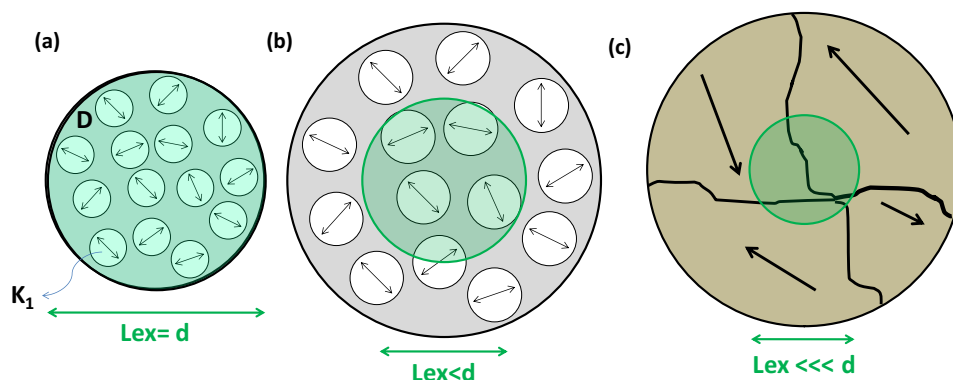


Fig. 6.19. Representación esquemática de la microestructura de las fases blandas empleadas en los *Composites*.

En el caso de los *Composites* estudiados el producto máximo de energía es superior en aquellos (la mezcla $SrFe_{12}O_{19}$ y *Cinta Fe 5h Crio*) que presentan una mayor resistencia frente a la aplicación de un campo desimanador. En la Fig. 6.22. se recoge de manera esquemática el efecto al aplicar un campo magnético sobre los granos de fase blanda y las plaquetas duras que forman los *Composites*, considerando que las plaquetas hexagonales se disponen de manera tangencial alrededor de los granos blandos; representando así los distintos casos para el *Composite* obtenido con *Cinta Fe 5h crio* en a), con *Cinta Fe 10hHEBM-h* en b) o con $Fe_{65}Co_{35}$ 12h en c).

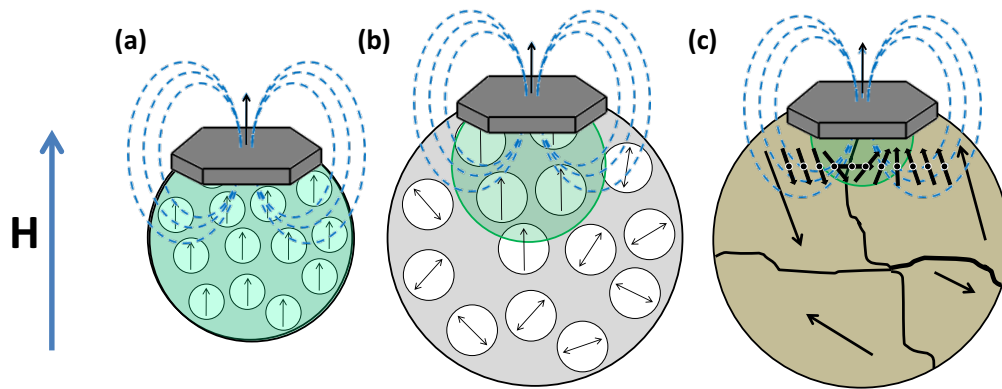


Fig. 6.20. Representación esquemática del efecto del campo aplicado sobre los granos de fase blanda y las plaquetas duras que forman los *Composites*.

Para estudiar el comportamiento frente a los procesos de desimanación en este tipo de *Composites* con granos desacoplados, debemos tener en cuenta que la longitud de correlación de canje ferromagnético nos indica la distancia a la cual se propaga una fluctuación local de los espines en un material con un tamaño de grano determinado. Por ello, en el caso de los *Composites* obtenidos con cinta criomolida (Fig. 6.20.a.), en el cual $L_{ex} \geq d$, el campo dipolar producido por las plaquetas hexagonales es transmitido al conjunto de cristales, de forma que éstos pueden seguir a la dirección de imanación de manera conjunta. Así se consigue que los procesos de inversión de la imanación en este sistema sean completamente reversibles, obteniéndose un aumento del valor de la imanación de remanencia a pesar de no existir acoplamiento por canje entre ambas fases magnéticas. Si aumentamos el tamaño de la fase blanda, como en el caso de *Composites* obtenidos con cinta *HEBM-h* (Fig. 6.20.b), al ser $L_{ex} < d$, sólo una parte de los cristales consigue rotar y orientarse en la dirección marcada por el eje de fácil imanación de las plaquetas, así el aumento de la remanencia es menor que en el anterior caso. Por último, en el caso de emplear una fase blanda metálica de $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ (Fig. 6.20.c), en la que $L_{ex} \ll d$, al ser la longitud de canje tan pequeña, la rotación de los espines no se transmite al conjunto de los dominios, y por esto no se observa apenas aumento en el valor de la remanencia.

Se sabe que la presencia de una fase blanda con un tamaño de partícula superior al crítico en sistemas nanocompuestos, puede ser capaz de provocar la disminución del acoplamiento por canje de los granos duros-duros. Sin embargo, a partir del estudio de la reversibilidad de la imanación de los *micro-Composites* presentados en esta Tesis, se puede concluir que, para obtener aumentos del producto de energía en sistemas desacoplados debido a las interacciones magnetostáticas entre sus granos, es necesario que además de existir una particular disposición de los granos duros alrededor de los blandos, exista un tamaño crítico de partícula relacionado con la longitud de correlación de canje de ésta. De manera, que deban emplearse partículas con un tamaño igual o inferior a la longitud de correlación de canje, transmitiendo el campo dipolar de la fase dura a la blanda y así éste no frenará la desimanación del sistema para campos magnéticos bajos.

6.6. REFERENCIAS

-
- [1] Kneller, E.F. and Hawig, R. (1991). "The Exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets" *IEEE Trans. on Magnetics* 27, 3588-3600.
 - [2] Skomski R., Coey, J.M.D. (1993) "Giant energy product in nanostructured two-phase magnets." *Phys. Rev. B* 48, 15182-15186
 - [3] Fischer, R., Schrefl, T., Kronmüller, H., Fidler, J. (1996) "Grain-size dependence of remanence and coercive field of isotropic nanocrystalline composite permanent magnets." *J. Magn. Magn. Mater.* 153, 35-49.
 - [4] Rong, C-B, Zhang, H-W, Chen, R-J, He, S-L, Shen, B-G. (2006) "The role of dipolar interaction in nanocomposite permanent magnets" *J. Magn. Magn. Mater.* 302, 126-136.
 - [5] Schrefl, T., Fidler, J., Kronmüller, H. (1994). "Remanence and coercivity in isotropic nanocrystalline permanent magnets" *Phys. Rev. B* 49, 6100-6110.
 - [6] Yoshizawa, Y., Oguma, S., Yamauchi, K. (1988). "New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure" *J. Appl. Phys.* 64, 6044-6046.
 - [7] Herzer, G. (1989). "Grain structure and magnetism in nanocrystalline ferromagnets". *IEEE Trans. Magn.* 25. 3327-3329.
 - [8] Herzer, G. (1990) "Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets" *IEEE Trans. Magn.* 26. 1397-1402.
 - [9] Herzer, G. (1997) "Nanocrystalline soft magnetic alloys." In *Handbook of Magnetic Materials* (Buschow, K.H.J. ed.), 10, 415-460. Elsevier, Amsterdam.
 - [10] McHenry, M. E., Willard, M.A., Laughlin, D.E. (1999) "Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets" *Prog. Mater. Sci.* 44, 291-434
 - [11] Stoner, E.C., Wohlfarth, E.P. (1948). "A mechanism of magnetic hysteresis in heterogenous alloys." *Philos. Trans. Roy. Soc.* 240. 599-642.
 - [12] Bollero, A. (2003). "Isotropic nanocrystalline (Nd,Pr)(Fe,Co)B permanent magnets." Thesis Doctoral. IFW. Dresden.
 - [13] O'Grady, K. EL-Hilo, M., Chantrell, R.W. (1993) "The characterisation of interaction effects in fine particle systems." *IEEE Trans. on Magnetics* 29, 2608-2613.
 - [14] Patel, V., El-Hilo, M., O'Grady, K., Chantrell, R.W.. (1993) "Nucleation fields in an exchange spring hard magnet". *J. Phys. D: Appl. Phys.* 26 (1993) 1453-1458.
 - [15] Radmanesh, S.M.A, Seyyed Ebrahimi, S.A. (2013) "Examination the grain size dependence of exchange coupling in oxide-based $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ NanoComposites" *J. Supercond. Nov. Magn.* 26, 2411-2417.
 - [16] Radmanesh, M.A., Seyyed Ebrahimi, S.A. (2012) "Synthesis and magnetic properties of hard/soft $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocomposite magnets" *J. Magn. Magn. Mater.* 324, 3094-3098.

-
- [17] Xia, A., Zuo, C., Zhang, L., Cao, C., Deng, Y., Xu, W., Xie, M., Ran, S., Jin, C., Liu, X. (2014) "Magnetic properties, exchange coupling and novel stripe domains in bulk $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ Composites" *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47, 1-11.
- [18] Panagiotopoulos, I., Withanawasam, L., Hadjipanayis, G. C., (1996). "'Exchange spring' behavior in nanocomposite hard magnetic materials" *J. Magn. Magn. Mater.* 152, 353-358.
- [19] Cheng, Z-H, Zhang, J-Z, Kronmüller, H. (2003). "Magnetically soft phase in magnetization reversal processes of nanocomposite $\text{Sm}_2\text{Fe}_{15}\text{Ga}_2\text{C}_x/\alpha\text{Fe}$ permanent magnetic materials" *Phys. Rev. B* 68, 144417, 1-4.
- [20] McCormick, P.G., Ding, J., Feutrill, E.H., Street, R. (1996). "Mechanically alloyed hard magnetic materials." *J. Magn. Magn. Mater.* 157, 7-10.
- [21] Feutrill, E.H., McCormick, P.G., Street, R. (1996) "Magnetization behavior in exchange-coupled $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{Ga}_3\text{C}_2/\alpha\text{-Fe}$." *J. Phys. D: Appl. Phys.* 29, 2320-2326.
- [22] Liu, Z.W., Davies, H.A. (2009) "Intergranular exchange interaction in nanocrystalline hard magnetic rare earth-iron-boron-based melt-spun alloy ribbons." *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42, 145006, 1-14.
- [23] E. P. Wohlfarth, E.P. (1958). "Relations between different modes of acquisition of the remanent magnetization of ferromagnetic particles." *J. Appl. Phys.* 29, 595-596.
- [24] Kelly, P.E., O'Grady, K., Mayo, P.I., Chantrell, R.W. (1989) "Switching mechanisms in cobalt-phosphorus thin films." *IEEE Trans on Magn.* 25, 3881-3883.
- [25] García-Otero, J. Porto, M. Rivas, J. (2000). "Henkel plots of single-domain ferromagnetic particles." *J. Appl. Phys.* 87, 7376-7381.
- [26] Basso, V., Bertotti, G. (1994). "Description of magnetic interactions and Henkel plots by the Preisach hysteresis model." *IEEE Trans on Magn.* 30, 64-72.
- [27] Montero, M.I., Cebollada, F., Morales, M.P., González, J.M., Hernando, A. (1998). "Magnetic interactions in Fe-Ba hexaferrite nanocomposite materials". *J. Appl. Phys.* 83, 6277-6279.
- [28] El-Hilo, M., O'Grady, K., Chantrell, R.W. (1991) "Interaction effects and activation volumes in barium ferrite recording media." *IEEE Trans on Magn.* 27, 4666-4668.
- [29] Mayo, P.I., Erkkila, R.M., Bradbury, A., Chantrell, R.W., (1990). "Interaction effects in longitudinally oriented and non-oriented barium hexaferrite tapes." *IEEE Trans on Magn.* 26, 1894-1896.
- [30] El-Hilo, M., O'Grady, K., Chantrell, R.W. (1993). "Time dependence effects and reputation measurements" *IEEE Trans on Magn.* 29, 3664-3666.
- [31] Emura, M. Cornejo, D.R., Missell, F.P. (2000). "Reversible and irreversible magnetization in hybrids magnets." *J. Appl. Phys.* 87, 1387-1394.
- [32] McCallum, R.W. (2006) "The requirements for hysteresis in the recoil loop of an exchange-coupled permanent magnet" *J. Magn. Magn. Mater.* 299, 472.

-
- [33] Hernando, A., Navarro, I, González, J.M.A. (1992). “On the role of intergranular exchange coupling in the magnetization process of permanent-magnet materials.” *Europhys. Lett.* 20, 175-180.
 - [34] Bollero, A., Gutfleisch, O., Muller, K.-H., Schultz, L., Drazic, G. (2002). “High-performance nanocrystalline PrFeB-based magnets produced by intensive milling” *J. Appl. Phys.* 91, 8159-8161.
 - [35] Kang, K., Lewis, L. H., Jiang, J. S., Bader, S. D. (2005) “Recoil hysteresis of Sm–Co/Fe exchange-spring bilayers” *J. Appl. Phys.* 98, 113906, 1-7.
 - [36] Choi, Y. Jiang, J. S., Pearson, J. E, Bader S. D. (2007) “Origin of recoil hysteresis loops in Sm–Co/Fe exchange-spring magnets.” *Appl. Phys. Lett.* 91. 022502, 1-3.
 - [37] Harland, C.L., Lewis, L.H., Chen, Z., Ma, B.-M. (2004) “Exchange coupling and recoil loop area in Nd₂Fe₁₄B nanocrystalline alloys” *J. Magn, Magn. Mater.* 271, 53-62

Capítulo 7.

Conclusiones y perspectivas.

7.1. CONCLUSIONES.

El trabajo expuesto en esta memoria muestra el desarrollo de diversos procesos de obtención de polvo de materiales amorfos magnéticamente blandos basados en técnicas de molienda mecánica, que ha dado como producto una serie de resultados relacionados con las pérdidas de reflectividad electromagnética en materiales absorbentes de radar y con las interacciones magnéticas en imanes permanentes.

A partir del uso de distintas técnicas de molienda mecánica y tratamientos térmicos, ha sido posible optimizar las propiedades magnéticas blandas de polvo de cintas y microhilos amorfos. Se ha analizado la influencia del tiempo y tipo de molienda empleados -molienda de bolas de alta energía por vía seca, por vía húmeda y criomolienda- en las propiedades microestructurales y magnéticas de las muestras. Sobre este aspecto, se pueden destacar las siguientes conclusiones:

- El aumento del valor del campo coercitivo para las muestras obtenidas a partir de molienda de aleaciones nanocristalinas depende de: i) el valor de la anisotropía magnetocristalina de la aleación empleada, ii) las tensiones y deformaciones producidas durante el proceso de obtención del polvo y iii) la presencia de una fase amorfa ferromagnética residual en las fronteras de grano, cuya ausencia debilita la interacción de canje ferromagnética entre los nanocristales.
- En el caso de las cintas nanocristalinas se ha conseguido obtener muestras de polvo con un tamaño de partícula inferior a $1\ \mu\text{m}$, que poseen campos coercitivos inferiores a 30 Oe y valores de imanación de saturación entre 150 y 200 emu/g, tras 5 h de criomolienda.
- Además, en el caso de los microhilos se ha analizado la influencia del tiempo de molienda en los valores del campo coercitivo y de inversión que presentan. Destacando así que, el valor del campo coercitivo aumenta debido a las tensiones producidas durante la molienda. Y por otro lado, el campo de inversión aumenta debido al factor desimanador asociado a la variación en la relación de aspecto (longitud/diámetro) observada en los microhilos con el tiempo de molienda, mostrando así una variación del valor de la anisotropía de forma.
- En el caso de los microhilos, se ha conseguido variar la longitud de los microhilos de forma controlada hasta obtener muestras homogéneas de $100\ \mu\text{m}$ de longitud con una coercitividad de 35 Oe tras 20 min de molienda de alta energía por vía seca.

Así mismo, se han optimizado la capacidad de apantallamiento electromagnético de Composites de matriz polimérica (conductoras o no conductoras) reforzados con polvo de microhilo magnético amorfo para su uso como materiales absorbentes de radar. Para ello se han diseñado estructuras tipo monocapa y bicapa, con grosores inferiores a 1 mm. Además,

se han validado los resultados experimentales de manera teórica al aplicar la aproximación de medio efectivo de Maxwell Garnett. Las conclusiones para este apartado del trabajo son:

- La variación de la longitud de los microhilos modifica el valor de la permitividad a través del factor de despolarización. A medida que los microhilos son más cortos, el valor de la permitividad disminuye y el mínimo de reflectividad se desplaza a altas frecuencias.
- El uso de microhilos con una longitud inferior a 2 mm disminuye la distancia entre las fibras dentro del *Composite* favoreciendo la transmisión de corriente entre ellas y disminuyendo, por tanto, las pérdidas dieléctricas. La creación de estos nuevos caminos de conducción a través de la matriz polimérica no conductora, permite aumentar los valores mínimos de reflectividad y de ancho de banda.
- El aumento del espesor de los Composites modifica el valor de la permitividad y desplaza el valor mínimo de reflectividad a bajas frecuencias.
- El uso de matrices poliméricas conductoras modifica el valor de la permitividad, siendo posible aumentar el ancho de banda observado.
- Así pues, las mejoras que se han observado, en estos *Composites* de matrices poliméricas reforzados con polvo de microhilo, son las siguientes:
 - Las estructuras tipo monocapas de mezcla de microhilos de distintas longitudes presentan mínimos de reflectividad de -31 dB, y valores de ancho de banda un 100% superiores a los valores habituales observados en Composites con microhilos de 2 mm.
 - Las estructuras tipo bicapas de microhilo molido y microhilo de 2 mm aumentan la capacidad de atenuación de los Composites hasta en un 40%.
 - Las estructuras tipo monocapa con matrices poliméricas conductoras (tipo polipirrol) hacen posible obtener anchos de banda del triple de lo habitual en *Composites* con microhilos.
 - Se ha demostrado la capacidad de la molienda de bolas como técnica de reciclaje de microhilos fácilmente escalable según las necesidades de la industria. Esto permite optimizar el rendimiento del proceso de producción de pinturas para apantallamiento de microondas a partir de la reutilización de los restos de microhilos generados durante el proceso de obtención.

Por otro lado, se ha obtenido un microcomposite híbrido isótropo sin tierras raras -formado por partículas de ferrita de estroncio dura y partículas metálicas magnéticamente blandas- que puede ser empleado como imán permanente. De manera particular, se han obtenido mezclas de $SrFe_{12}O_{19}$ y polvo de cinta nanocristalina criomolido en una relación 95:5% en peso, que presentan un aumento del 30% en el producto de energía respecto del valor de ferritas comerciales.

En relación al proceso de obtención y su influencia sobre las propiedades de este material, se concluye lo siguiente:

- El empleo de técnicas de molienda muy energéticas supone un efecto negativo sobre las propiedades magnéticas de estos *Composites*, debido a la pérdida de intensidad cristalina de las muestras y a la descomposición de la ferrita en óxidos secundarios. Las tensiones mecánicas asociadas al proceso de molienda deforman la red cristalina modificando la distribución de los cationes metálicos Fe^{3+} de la ferrita. Además, la aparición de óxidos secundarios provoca la degradación de las propiedades magnéticas de los *Composites* al mezclarse con fases metálicas, debido a la formación de enlaces entre los cationes metálicos de la fase blanda y estos óxidos.
- Se ha comprobado que la creación de una película de surfactante alrededor de las superficies metálicas protege al material de los severos impactos que tienen lugar durante la molienda. Esto mejora además el comportamiento magnético de los *Composites*, ya que facilita una disposición particular de las plaquetas hexagonales alrededor de los granos de la fase blanda y permite una interacción de largo alcance entre los granos.
- Se ha observado que el valor de la remanencia en estos materiales se ve influenciado por la relación entre el tamaño de partícula y la longitud de correlación de canje de la fase magnética blanda. Se ha demostrado que existe un tamaño crítico de partícula por encima del cual se inhibe la interacción entre los granos blandos y duros a través del campo dipolar. Se concluye, además, que el carácter nanocristalino de la fase blanda -caracterizado por presentar una elevada longitud de correlación de canje- es determinante para obtener un aumento del producto máximo de energía, como consecuencia del buen comportamiento que presentan frente a campos desimanadores.
- Las ventajas que presentan los *Composites* obtenidos son las siguientes:
 - Un producto de energía superior en un 30% al de las ferritas comerciales.
 - Un precio aproximadamente 20 veces inferior al de los imanes basados en tierras raras disponibles en el mercado.
 - La resistencia a la corrosión de los *micro-Composites* obtenidos es superior a la de los imanes permanentes basados en aleaciones metálicas que contienen tierras raras.
 - La presencia de surfactante en los *Composites* favorece la distribución de las partículas y las protege frente a la degradación atmosférica.
 - El hecho de que las partículas no sean de escala nanométrica facilita el procesado industrial.
 - Los métodos de obtención desarrollados son fácilmente implementables en un proceso de escalado industrial.

Finalmente, a partir de las curvas de remanencia y de las curvas de retroceso de histéresis, se han analizado los procesos de reversibilidad magnética que caracterizan a estos sistemas híbridos libres de tierras raras. A continuación, se recogen las conclusiones principales del estudio de la naturaleza de las interacciones magnéticas presentes en los microcomposites empleados como imanes permanentes:

- A partir del análisis del pico de la susceptibilidad irreversible, se ha podido comparar la distribución de campos de inversión de la ferrita con la de los *Composites*. El desacoplamiento entre las fases que forman los *Composites* se manifiesta por la presencia de dos picos en las curvas de la desimanación, que corresponden a los campos de nucleación de la fase blanda (en torno a 1500 Oe) y de la fase dura (en torno a 6000 Oe).
- Dependiendo del valor positivo o negativo de la desviación de la remanencia de desimanación, mostrada a partir de las curvas Henkel, se ha analizado la naturaleza de las interacciones que rigen el comportamiento de las muestras. A partir de la disminución del máximo de las curvas δM observado en los *Composites* respecto del valor de la ferrita, se ha puesto de manifiesto la importancia de las interacciones dipolares de largo alcance en este tipo de compuestos con granos de tamaño micrométrico.
- La ligera apertura observada en las curvas de retroceso de los *Composites* nos indica que existe una falta de acoplamiento entre ambas fases. Además, a partir del análisis de las curvas de retroceso de la fase blanda, se ha demostrado que la apertura en las curvas de retroceso de los *Composites* sucede a partir de campos superiores al de nucleación de la fase blanda.
- A pesar del desacople entre ambas fases, se ha podido comprobar la capacidad de recuperación (“elasticidad”, por su analogía con la histéresis de un muelle) del proceso de inversión de la imanación de los *Composites* a partir de las curvas de retroceso. Este fenómeno ocurre dado que el valor de la susceptibilidad de retroceso es superior en los *Composites*. Esto nos indica que la inversión de la fase blanda ocurre para campos no muy elevados, suficientes para invertir la fase magnéticamente dura, pero que mantienen la inversión de la fase blanda a través del campo magnetostático creado por la ferrita.
- La falta de acoplamiento por canje entre las fases que forman las muestras estudiadas, permite que los valores de campo coercitivo obtenidos no sean demasiado bajos. Por este motivo, los *Composites* presentan una anisotropía elevada que dificulta la inversión de su imanación para pequeños campos magnéticos aplicados.
- El aumento observado en el valor de la remanencia de los *micro-composites* de ferrita y polvo de cinta se debe a los siguientes factores:
 - La particular disposición de las plaquetas de ferrita distribuidas alrededor de los granos blandos con un tamaño superior al crítico.

- El campo magnetostático creado por las plaquetas de ferrita hexagonal con anisotropía uniaxial.
- La microestructura característica de la fase blanda con longitudes de correlación de canje superiores a las empleadas habitualmente. La cual facilita que el campo dipolar de la fase dura penetre en la fase blanda y no se detenga el proceso de desimanación del sistema para campos magnéticos bajos.

7.2. PERSPECTIVAS.

A partir de la investigación llevada a cabo, se proponen los siguientes desarrollos futuros:

- En primer lugar, se podría optimizar el contenido de elementos de aleación e impurezas en la composición química de los materiales magnéticos blandos empleados. Para ello, sería necesario identificar los elementos de aleación que influyen sobre su resistencia a la corrosión y su comportamiento mecánico a alta temperatura.
- También podría completarse el estudio de las propiedades microestructurales y magnéticas que presentan las muestras de polvo blando de cinta en función del tipo de molienda empleado del siguiente modo:
 - A partir de medidas de difracción de rayos X de alta resolución podría determinarse el porcentaje de deformación de la red y el parámetro de red de las muestras.
 - Mediante DSC se podría analizar la cinética de cristalización de las muestras, determinando así los porcentajes de fase amorfa y cristalina residuales en las muestras.
 - Utilizando espectroscopía Mössbauer podría completarse la información estructural de las muestras a partir del ajuste de sus espectros lo que permitiría identificar si existe una formación de óxidos paramagnéticos durante la molienda.
 - Empleando medidas de magnetometría a baja y alta temperatura, se podría analizar la fuerza de las interacciones de canje entre los nanocristales y a través de la matriz.
- Por otro lado, el material blando obtenido podría emplearse en otras muchas aplicaciones como: núcleos de sensores de campo, enfriamiento magnético o aprovechamiento o recuperación de energía.
- En relación con las pantallas de atenuación electromagnética, se podrían realizar medidas experimentales con una guía de ondas para obtener los valores de la permeabilidad y la permitividad de los *Composites* con microhilos estudiados. De esta manera se podrían validar los valores obtenidos con modelos teóricos de aproximación de medio efectivo existentes.

- Resultaría interesante realizar un estudio de magnetometría a alta y baja temperatura del imán obtenido. Así podría llevarse a cabo un análisis más completo de las interacciones magnéticas entre los granos que lo constituyen.
- Así mismo, podría modificarse el método de procesado de los imanes permanentes mostrados, recurriendo a técnicas de fabricación aditiva para la obtención de materiales en forma de *bulk* o de lámina.
- Por último, sería recomendable la realización de ensayos para determinar la resistencia mecánica de los materiales y su resistencia a la corrosión.

Capítulo 8.

Conclusions and perspectives.

7.1. CONCLUSIONS.

This dissertation addresses different manufacturing processes based on mechanical milling techniques to obtain soft magnetic amorphous powders. This work has provided new insights into the electromagnetic reflection loss in radar absorbing materials and with the magnetic interactions nature in the case of permanent magnets.

Soft magnetic properties in amorphous ribbons and microwires have been optimized by means of mechanical milling techniques and thermal treatments. The effect of the time and the type of milling -dry or wet high energy ball milling and cryomilling- on the microstructural and magnetic properties of the aforementioned samples, has been analyzed. Conclusions on this subject are as follows:

- The coercivity enhancement of nanocrystalline soft magnetic milled samples depends on: i) the magnetocrystalline anisotropy value, ii) the induced ball milling stresses and strains and iii) the absence of amorphous grain boundary phases that weakens the ferromagnetic exchange interactions between nanocrystals.
- Average particle size below micron-scale of nanocrystalline cryomilled ribbons has been obtained after 5 h, reaching coercivities lower than 30 Oe, and magnetic saturation values between 150 and 200 emu/g.
- Milling time influence on the switching field and the coercive field has been analyzed. It is worth noting that coercivity enhancements arises from milling strains and that switching field enhancement depends on the demagnetization factor due to the changes in magnetic shape anisotropy observed with the change in microwires aspect ratio (length/diameter).
- Homogeneous samples containing microwires of 100 μm average length has been obtained after 20 min of milling, getting 35 Oe of coercive field.

In addition, electromagnetic interference (EMI) shielding and microwave properties of microwires-reinforced polymeric *Composites* have been optimized. Bilayer and monolayer structures with less than 1 mm total width have been obtained, allowing them to be used as radar absorbing materials. Moreover, Maxwell Garnett effective medium approximation has been used to validate the experimental data. The conclusions for this part of the thesis are as follows:

- Changes in permittivity values depends on microwires length considering the depolarization factor effect. Decreases in permittivity values and high frequency displacements associated with minimum reflection losses are shown as microwires get shorter.
- Dielectric losses are higher when microwires smaller than 2 mm length are used. This is due to the increase of the transmitted current between closer fibers. This new conductive

paths through nonconductive polymeric matrix gives minimum reflection losses and greater bandwidths.

- The increase of the composite width modifies the *Composite* permittivity complex values and changes the minimum reflection to lower frequencies.
- *Composite* complex permittivity values depend on the conductivity value of polymeric matrix and increases the bandwidths values.
- Improvements observed in polymeric *Composites* reinforced with milled microwires are shown as follows:
 - Monolayers with different microwires lengths show minimum reflection loss values of -31 dB and a bandwidth enhancement of 100%.
 - Bilayers formed by milled microwires and 2 mm length microwires show 40% increase of its microwave attenuation behavior.
 - Monolayers with polipirrol matrix (conductive polymer) instead of the prior nonconductive polymeric matrix increase by 3 times the bandwidths values.
 - The ball milling technique has proved to be an easy and up-scalable microwire-recycling industrial method. This allows the reuse of microwires scraps, thus improving the manufacturing process efficiency of this kind of EMI shielding paints.

Moreover, a hybrid isotropic microcomposite permanent magnet made of hard Sr-ferrite and soft ferromagnetic metals has been fabricated. An enhancement of 30% in maximum energy product was reached in the case of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ and nanocrystalline cryomilled ribbons mixed in a proportion of 95:5 wt%. The conclusions of the manufacturing process influence on the magnetic properties of these Composites are as follow:

- The use of very high energy milling techniques causes a deterioration of the magnetic properties of the Composites, due to amorphization of samples and to decomposition of secondary oxides. Mechanical milling stress deformed the crystal lattice, changing the Fe^{3+} metallic cations distribution in the ferrite. Moreover, the deterioration observed in the magnetic properties was due to the ion bonding between soft phase metallic cations and secondary oxides.
- The surfactant covering film formed around the metallic surfaces protects the material from the severe milling impacts. This also increases the magnetic behavior of the *Composites*, providing a singular arrangement of the hexagonal hard platelets in the neighboring of large soft grains and allowing long range magnetic interactions between the grains.

- Remanent magnetization value is influenced by the ratio between soft particle size and soft exchange correlation length. It has been proved that there is a critical particle size threshold above which the magnetic dipolar interaction between hard and soft grains is blocked. In essential, the nanocrystalline nature of the soft phase -with a microscale L_{ex} - is essential to obtain a high maximum energy product because of the good behavior exhibited by these materials against demagnetizing fields.
- The principal advances of these type of *Composites* are as follow:
 - Maximum energy product 30% higher than commercial ferrites.
 - Prices 20 times lower than commercial rare earth permanent magnets.
 - Corrosion resistance higher than other metallic nanocomposites with rare earth used as permanent magnets.
 - The surfactant favors the particle arrangement and protects them from atmospheric oxidation.
 - The fact that particles are not in the nanometric scale favors the industrial manufacturing process.
 - Easier industrial manufacturing process due to the micrometric particle size.
 - The manufacturing processes developed in this work are easily up-scalable.

Finally, remanance and recoil curves has been performed to analyze de magnetic reversibility process that characterize these rare earth free hybrid systems. The mayor conclusions of the study on the magnetic interactions nature in the microcomposites obtained are detailed bellow:

- Ferrite and *Composites* switching field distribution has been analyzed. Ferrite and *Composites* peaks in the irreversible susceptibility have been compared to analyze their Switching field distribution. Decoupling between the two magnetic phases in the *Composites* is observed due to the presence of two peaks in the demagnetization curves, which corresponds to the nucleation field of the soft (1500 Oe) and hard phases, 1500 Oe and 6000 Oe, respectively.
- Henkel plots show the magnetic interaction nature of samples depending on the positive or negative demagnetization remanence deviation value. δM maximum value decreased in *Composites* as compared with the ferrite one. Large-range dipolar interactions play a key role in the $(BH)_{max}$ enhancement of these composites with micrometer particles.
- In spite of the decoupling between magnetic phases, the *Composites* susceptibility recoil values are higher than the ferrite ones. This provides an idea about the “recoverable” capacity (as an analogy with the mechanical hysteresis in a spring) of the total magnetization of *Composites*.

- The small opening observed in the *Composites* recoil curves shows the decoupling between the hard and soft phases. Analysis of the soft recoil curves phases showed that the recoil opening observed in Composites arises from fields higher than the nucleation field of the soft phase.
- The absence of exchange interactions between the hard and soft phases prevents a decrease of coercivity values. These hinder the soft phase magnetization reversal processes at low magnetic fields.
- The remanence enhancement observed in *micro-composites* based on $SrFe_{12}O_{19}$ and cryomilled ribbons is due to:
 - The particular arrangement of the hard platelets in the neighboring of soft grains, which particle size is well above the critical threshold for effective exchange-coupling
 - The magnetostatic field from the hexagonal ferrite platelets with uniaxial anisotropy.
 - The soft phase microstructure with exchange correlation lengths higher than those currently used. This allows the hard-phase dipolar field to go into that of the soft phase without stopping the demagnetization process for low magnetic fields.

7.2. PERSPECTIVES.

The results obtained in this study may suggest several proposals for future research as follows:

- Firstly, the content of alloy elements and impurities in the chemical composition of the soft magnetic materials used in this work could be optimized. To this purpose, it would be necessary to identify the alloy elements that influence the corrosion resistance and their mechanical behavior at high temperature.
- The study of the microstructural and magnetic properties exhibited by soft magnetic milled ribbons, depending on the milling procedure, could be completed according to the following lines:
 - High-resolution X-ray diffraction measurements could be used to determine the proportion of lattice distortion and the lattice parameters of samples.
 - The kinetics of sample crystallization could be analyzed by DSC. This would allow to determine the proportions of the residual amorphous and crystalline phase in the samples.
 - Mössbauer spectroscopy could be used to gain structural information of samples from spectrum adjustment. This may identify whether formation of paramagnetic oxides is formed during milling.

- Magnetic measurements at low and high temperature could be used to analyze the strength of exchange interactions between the nanocrystals within the amorphous matrix.
- Besides, the obtained soft magnetic powder could be used in various applications, such as magnetic field sensors, magnetic refrigeration, or energy harvesting, among others.
- Regarding electromagnetic interference shielding, experimental measurements of wave guide could be used to obtain the permeability and permittivity values of the microwire *Composites*. This would allow validation of the values obtained in this work with current effective medium approximation models.
- It would be interesting to carry out magnetic measurements at low and high temperature with the hybrid permanent magnet obtained in this study. This would allow a more complete analysis of the magnetic interactions between the grains.
- In addition, the manufacturing process of permanent magnets could be modified by using additive manufacturing techniques to obtain bulk or thin films materials.
- Finally, assays to determine the mechanical resistance and corrosion resistance of materials would be recommendable.

Lista de publicaciones y patentes

Publicaciones realizadas a lo largo de esta tesis.

1. García-Escorial, A., Lieblich, M., Hernando, A., **Aragón, A.**, Marín, P., (2012). "Temperature dependence of the coercive field of gas atomized $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$." *J. Alloy. Compd.* 536S, 300-303.
2. Marín, P., **Aragón, A.M.**, Lieblich, M., García Escorial, A., Crespo, P., Hernando, A., (2012). "Anomalous low temperature stair like coercivity decrease due to magnetostatic coupling between superconducting and ferromagnetic particles in mixed powders." *J. Appl. Phys.* 112, 013912. 1-4.
3. Marín, P., **Aragón, A.M.**, García Escorial, A., Lieblich, M., Crespo, P., Hernando, A., (2013). "Coercivity and its thermal dependence in micro-sized magnetic particles: Influence of grain boundaries." *J. Appl. Phys.* 113, 043903, 1-6.
4. Arranz-Andrés, J., Pulido-González, N., Marín, P., **Aragón, A.M.**, Cerrada, M.L., (2013). "Electromagnetic shielding features in lightweight PVDF-Aluminium based nanocomposites." *Prog. Electromag. Res. B*, 48, 175-196.
5. P. Sirvent, E. Berganza, **A.M. Aragón**, A. Bollero, A. Moure, M. García-Hernández, P. Marín, J.F. Fernández and A. Quesada. (2014). "Effective high-energy ball milling in air of $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ alloys" *Journal of Applied Physics* 115. 17.
6. Herrero-Gómez, C, **Aragón, A.M.**, Hernando-Rydings, M., Marín, P., Hernando, A. (2014). "Stress and field contactless sensor based on the scattering of electromagnetic waves by a single ferromagnetic microwire" *Appl. Phys. Lett.* 105, 092405, 1-4.
7. **Aragón, A.M.**, Hernando-Rydings, M., Hernando, A., Marín, P. (2015). "Liquid pressure wireless sensor based on magnetostrictive microwires for applications in cardiovascular localized diagnostic." *AIP Adv.* 5, 087132, 1-7.
8. S. Ruiz-Gómez, R. Ranchal, M. Abuín, **A.M. Aragón**, V. Velasco, P. Marín, A. Mascaraque, L. Pérez. (2016). "Antiferromagnetic FeMn alloys electrodeposited from chloride-based electrolytes." *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 8212.
9. Hernando-Rydings, M., Marín, P., **Aragón, A.M.**, Bravo, E., Lopez-Dominguez, V., Martínez, I., Fernández, C., Bilbao, A., Serrano, F.J., Vega, R., Hernando, A. (2016). "Development of a telemetric system for postoperative follow-up of vascular surgery procedures: In vitro model." *J. Am. Heart Assoc.* 5, 7. 1-12.

Patentes realizadas a lo largo de esta tesis

1. Sensor inalámbrico para detectar presión. (2015). M. Pilar Marín Palacios, Antonio Hernando Grande, **Ana M. Aragón Sánchez**, Francisco Javier Serrano Hernando, Manuel Rydings Hernando. P201400604, ES2524733_A1. España, UCM.
2. Microcomposites de imanes permanentes sin tierras raras y su método de obtención. (2016). **Ana M. Aragón Sánchez**, M. Pilar Marín Palacios, Antonio Hernando Grande, Stefano Deledda, Adrián Quesada Michelena, José Francisco Fernández Lozano, Alberto Bollero Real, Francisco Javier Pedrosa Ruiz, 201600092, España, UCM.